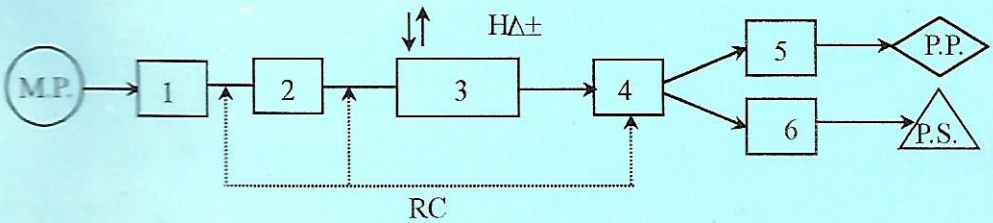
Elena Maria PICĂ

TEHNOLOGII INDUSTRIALE CHIMICE ȘI ALIMENTARE



Editura U.T. PRES

Elena Maria PICĂ

TEHNOLOGII INDUSTRIALE CHIMICE ȘI ALIMENTARE

Editura U.T.Pres,
Cluj-Napoca, 1999

Editura U.T.Press

Str. Constantin Daicoviciu nr.15
3400 Cluj – Napoca
Tel: 064 195699
Fax: 064 192055

Director: Prof.dr.ing. Traian Oneț
Consilier ştiinţific: Prof.dr.ing. Virgil Maier
Consilier editorial: Ing. Calin D, Câmpean

Recenzie: Prof. dr.Ossi HOROVITZ
Prof.dr.Cornel Laslo
Prof.dr.Horea Naşcu

Culegere text: Elena Maria Pică
Grafica: Ioan Mărginean
Nicolae Sabin Matiş
Lorentz Jäntschi
Corectura: Autoarea
Coperta: Autoarea

Copiright © 1999 Editura U.T.PRESS
Toate drepturile asupra versiunii în limba română aparţin Editurii U.T.PRESS
Reprodecerea integrala sau parţiala a textului sau a ilustraţiilor din aceasta carte este posibila, numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

Tiparul executat la Atelierul de multiplicare al UTCN

ISBN:973-9471-32-3

"Din ştiinţa omenească în general, în orice domeniu cea mai mare parte există totdeauna pe hârtie, în cărţi, această memorie de hârtie a omenirii. Numai o mică parte din ştiinţa omenească este în orice clipă cu adevărat vie în unele capete"

Schopenhauer

PREFAŢĂ

Dezvoltarea fără precedent a ştiinţei şi tehnicii impune pefecţionarea continuă a procesului de învăţământ şi a activităţii practice pentru asigurarea unei pregătiri temeinice a viitorilor specialişti, astfel încât să corespundă noilor cerinţe ale economiei.

Fiind vorba de procesele tehnologice chimice şi alimentare poate că merită să ne gândim la impactul acestor tehnologii care trebuie să asigure un echilibru între fabricarea unui produs chimic sau alimentar util, extrem de necesar şi eliberarea unui agent poluant, nedorit, în concentraţii admise de legislaţia mediului.

Cartea reprezintă o sinteză şi o extindere a mai multor cursuri destinate pregătirii unor ingineri şi unor economişti în domeniul tehnologiilor primare ţinute de autoare la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca.

S-a urmărit familiarizarea, în special a tineretului universitar, dar şi a absolvenţilor, într-un mod uşor de înţeles, cu problemele cele mai importante, selectate dintre tehnologiile industriale chimice şi alimentare, bazându-se pe noţiunile de chimie generală, cinetică şi termodinamică, cunoscute deja.

Astfel, se prezintă noţiuni de bază ale tehnologiei, după care sunt trecute în evidenţă tehnologii electrochimice şi chimice anorganice şi organice de obţinere a unor substanţe chimice de importanţă practică. Se abordează şi problema prelucrării şi valorificării cărbunilor, ţiţeiului şi gazelor naturale.

De asemenea, sunt prezentate aspecte ale prelucrării materiilor prime vegetale şi animale pentru obţinerea unor produse necesare omului, cum ar fi: carnea, laptele, pâinea, zahărul, diverse băuturi alcoolice (spirt, vin, bere etc.), ulei etc. Deşi acestea nu sunt procese chimice, în prelucrarea materiilor prime intervin o serie de noţiuni legate de chimie şi biochimie. Deoarece produsele obţinute prin prelucrarea materiei prime animale sau vegetale sunt necesare alimentaţiei omului se prezintă şi procedee de păstrare şi conservare a alimentelor.

Având în vedere că prin diversele procedee de prelucrare utilizate, rezultă şi substanţe poluante, la sfârşitul fiecărui capitol se prezintă norme de tehnica securităţii muncii şi igienă.

Autoarea speră că lucrarea va contribui la formarea unor specialişti în domeniul tehnologiilor industriale chimice şi alimentare.

Îmi exprim pe această cale recunoştinţa pentru citirea şi corectarea manuscrisului, precum şi pentru observaţiile critice aduse în timpul redactării, domnilor profesori Laslo Cornel şi Horovitz Ossi. De asemenea doresc să mulţumesc pentru numeroasele discuţii utile, colegelor şi colegilor de la Catedra de Chimie a Universităţii Tehnice Clujene.

Autoarea

SUMMARY

The present book is meant to be a guide in the chemical food and industrial technologies for students and engineers from other fields than chemistry.

The book begins with the presentation of basic notions of the technological chemistry, after which there are run over electrochemical and chemical, inorganical and organical technologies of obtaining some chemical substances of practical importance.

The electrochemical technologies approach the problem of electrolysis in aqueous solutions and melts.

Out of the inorganic chemical technologies, there are presented procedures of obtaining the sodium and chlorosodium products, of sulphuric acid, of nitric acid, as well as products of ammonium and chemical fertilizers.

The organic chemical technologies deal with the process of pyrolysis, halogenation, nitration, sulphonation, oxidation and hydrogenation.

Then, the technology of fuels, of coal processing and exploitation as well as the technology of the earth (crude) oil and natural gases is discussed.

As aspects of food technology, there are presented the main characteristics of the nourishing substances of the food, the processing of the animal and vegetable raw materials to obtain some products necessary to men.

Thus, are treated the technology of bread and bakery products, the technology of meat and meat products, the technology of milk and its derivatives, the technology of sugar and of sugary products, the technology of some fermentation products, like: alcoholic extract, wine, beer etc. Further the technology of animal and vegetable fat are presented.

Considering that at the same time by the different processings used also result polluting substances, at the end each chapter labour and sanitary safety regulations are presented.

All this provides the non-chemical engineers with some glimpses in the wide field of modern industrial chemical and foods technology, presenting a selection of notions and data, useful to their profession.

CUPRINS

l. NOŢIUNI INTRODUCTIVE. 1
1.l Consideraţii generale. 1
1.2 Proces tehnologic: etape, clasificare. 2
1.3 Conceperea schemelor tehnologice. 6
1.4 Caracterizarea proceselor tehnologice. Indicatori tehnico-economici. 10
1.4.1 Indicatori de reacţie. 10
1.4.2 Indicatori de consum. 15
1.4.2.1 Consumuri specifice. 16
1.4.2.2 Costuri de producţie. 16
1.4.3 Indicatori de calitate. 17
1.4.4 Bilanţul de materiale. 18

2. TEHNOLOGII ELECTROCHIMICE. 22
2.1 Consideraţii generale. 22
2.2 Electroliza în soluţie apoasă 25
2.3 Electroliza electroliţilor topiţi. 33
2.4 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 40

3. TEHNOLOGIA PRODUSELOR SODICE ŞI CLORO-SODICE. . 42
3.1 Consideraţii generale. 42
3.2 Procedee industriale. 43
3.2.1 Fabricarea sodei calcinate. 43
3.2.2 Fabricarea sodei caustice. 47
3.2.3 Fabricarea clorului. 50
3.2.4 Fabricarea acidului clorhidric. 50
3.2.5 Fabricarea hipocloritului de sodiu. 52
3.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 53

4. TEHNOLOGIA ACIDULUI SULFURIC. 56
4.1 Consideraţii generale. 56
4.2 Procedee industriale. 58

4.2.1 Procedeul cu nitroză. 58
4.2.2 Procedeul de contact. 69
4.2.2.1 Pregătirea materiilor prime. 60
4.2.2.2 Obţinerea şi purificarea dioxidului de sulf. 60
4.2.2.3 Oxidarea catalitică a dioxidului de sulf. 64
4.2.2.4 Absorbţia trioxidului de sulf din gazele catalizate. . . . 67
4.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 68

5. TEHNOLOGIA AMONIACULUI ŞI A ACIDULUI AZOTIC. . . 70
5.1 Consideraţii generale în tehnologia amoniacului. 70
5.1.1 Conversia catalitică a hidrocarburilor. 71
5.1.2 Sinteza amoniacului. 73
5.2 Consideraţii generale în tehnologia acidului azotic. 79
5.2.1 Oxidarea amoniacului şi absorbţia oxizilor de azot. 79
5.2.2 Procedee tehnologice de obţinere a acidului azotic. 80
5.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 83

6. TEHNOLOGIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR. 86
6.1 Consideraţii generale. 86
6.2 Clasificarea îngrăşămintelor chimice. 88
6.2.1 Îngrăşăminte simple cu azot. 90
6.2.1.1. Azotatul de amoniu. 90
6.2.1.2 Ureea. 92
6.2.2. Îngrăşăminte de amestec cu azot. 94
6.2.2.1 Îngrăşăminte solide cu azot. 94
6.2.2.2 Îngrăşăminte lichide cu azot. 95
6.2.3. Îngrăşăminte simple cu fosfor. 96
6.2.3.1 Superfosfatul simplu. 96
6.2.3.2 Superfosfatul concentrat. 97
6.2.4 Îngrăşăminte complexe cu azot, fosfor, potasiu. 98
6.2.4.1 Îngrăşăminte nitrofosforice. 99
6.2.4.2 Fosfaţii de amoniu. 102
6.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 103

7. TEHNOLOGIA COMBUSTIBILILOR. 105
7.1 Consideraţii generale. 105
7.2 Clasificarea şi caracterizarea combustibililor. 105
7.3 Dispozitive de ardere. Cuptoare industriale. 110
7.4.Tehnologia valorificării combustibililor solizi. 116
7.4.1 Stare naturală. Proprietăţi. 118

7.4.2 Prepararea şi valorificarea cărbunilor. 118
7.5 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 122

8. TEHNOLOGIA PRELUCRĂRII ŢIŢEIULUI ŞI A GAZELOR NATURALE. 124
8.1 Consideraţii generale. 124
8.2 Compoziţia ţiţeiului. 126
8.3 Proprietăţi fizico-chimice. 127
8.4 Clasificarea ţiţeiurilor. 133
8.5 Gaze petroliere. Gaze naturale. 133
8.6 Prelucrarea ţiţeiului. 134
8.6.1 Prelucrarea preliminară a ţiţeiului. 134
8.6.2 Prelucrarea primară a ţiţeiului. 139
8.6.2.1 Distilarea atmosferică şi în vid a ţiţeiului. 140
8.6.2.2 Prelucrarea uleiurilor. 142
8.6.3 Prelucrarea secundară a ţiţeiului. 145
8.6.3.1 Cracarea termică. 145
8.6.3.2 Cracarea catalitică. 147
8.6.3.3 Reformarea catalitică. 148
8.7. Prelucrarea gazelor naturale. 150
8.8. Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 152

9. TEHNOLOGII INDUSTRIALE ÎN CHIMIA ORGANICĂ. . . . 154
9.1 Consideraţii generale. 154
9.2.Piroliza sau descompunerea termică. 155
9.2.1 Tehnologia obţinerii acetilenei şi a negrului de fum. 156
9.3 Halogenarea. 160
9.3.1 Tehnologia obţinerii derivaţilor cloruraţi ai metanului. 164
9.3.2 Tehnologia obţinerii clorurii de vinil. 166
9.3.3 Tehnologia clorurării hidrocarburilor aromatice. 167
9.3.3.1 Sinteza D.D.T-ului. 167
9.3.3.2 Sinteza H.C.H-ului. 168
9.4 Nitrarea. 168
9.4.1 Tehnologia obţinerii derivaţilor nitropropanici. 170
9.5 Sulfonarea. 171
9.5.1 Tehnologia obţinerii acidului benzensulfonic. 172
9.5.2 Tehnologia obţinerii substanţelor tensioactive. 173
9.6 Oxidarea. 174
9.6.1 Procedeee industriale. 177
9.6.1.1 Tehnologia obţinerii fenolului şi acetonei. 177

9.6.1.2 Tehnologia obţinerii acidului acetic şi a anhidridei acetice. 180
9.7 Hidrogenarea. 181
9.7.1 Tehnologia obţinerii metanolului. 183
9.8 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 184

10. NOŢIUNI DE TEHNOLOGIE ALIMENTARĂ. 187
10.1 Consideraţii generale. 187
10.2 Componenţii principali ai alimentelor. 188
10.3 Caracteristicile principalilor nutrienţi ai alimentelor. 191
10.3.1 Glucidele. 192
10.3.2 Lipidele. 197
10.3.3 Protidele. 199
10.4 Clasificarea tehnologiilor de prelucrare a alimentelor. 201

11. TEHNOLOGIA CĂRNII ŞI A PRODUSELOR DIN CARNE. . . . 204
11.1 Consideraţii generale. 204
11.2 Tehnologia prelucrării animalelor în abator. 209
11.3 Tehnologia preparatelor din carne. 211
11.4 Caracteristicile materiilor prime şi auxiliare. 212
11.5 Linii tehnologice. Depozitare. 214
11.6 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 218

12. TEHNOLOGIA LAPTELUI ŞI A PRODUSELOR LACTATE. . 220
12.1 Consideraţii generale. 220
12.2 Caracteristicile materiilor prime şi auxiliare. 220
12.3 Tehnologia prelucrării laptelui. 224
12.4 Tehnologia preparării produselor lactate dietetice. 226
12.5 Tehnologia preparării smântânii. 228
12.6 Tehnologia preparării untului. 231
12.7 Tehnologia preparării brânzeturilor. 234
12.8 Valorificarea subproduselor lactate. 236
12.9 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 237

13. TEHNOLOGIA PÂINII ŞI A PRODUSELOR DE PANIFI-CAŢIE. 238
13.1 Consideraţii generale. 238
13.2 Caracterizarea materiilor prime şi auxiliare. 238
13.3 Pregătirea materiilor prime şi auxiliare. 243
13.4 Tehnologia preparării produselor de panificaţie. 243

13.5 Caracteristicile pâinii şi produselor de franzelărie. 249
13.6 Tehnologia unor produse de panificaţie. 251
13.7 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 257

14. TEHNOLOGIA ZAHĂRULUI ŞI A PRODUSELOR ZAHAROASE. 259
14.1 Consideraţii generale. 259
14.2 Caracteristicile materiei prime şi a materiilor auxiliare. 259
14.3 Tehnologia preparării zahărului. 261
14.4 Tehnologia produselor zaharoase. 269
14.5 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 271

15. TEHNOLOGIA PRODUSELOR DE FERMENTAŢIE. 273
15.1 Tehnologia fabricării spirtului. 273
15.1.1 Consideraţii generale. 273
15.1.2 Caracterizarea materiilor prime şi auxiliare. 274
15.1.3 Tehnologia fabricării spirtului, din melasă. 275
15.1.4 Alte tehnologii de fabricare a spirtului. 289
15.1.5 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 289
15.2 Tehnologia fabricării vinului. 293
15.2.1 Consideraţii generale. 293
15.2.2 Caracterizarea materiilor prime şi auxiliare. 294
15.2.3 Tehnologia preparării vinurilor albe. 296
15.2.4 Tehnologia preparării vinurilor roşii şi a unor vinuri speciale. 305
15.2.5 Tehnologia preparării oţetului. 305
15.2.6 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 310
15.3 Tehnologia fabricării berii. 312
15.3.1 Consideraţii generale. 312
15.3.2 Caracteristicile materiilor prime şi auxiliare. 312
15.3.3 Tehnologia preparării berii. 314
15.3.4 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 322

16. PRELUCRAREA GRĂSIMILOR. HIDROGENAREA ULEIURILOR. 323
16.1 Grăsimi animale. Consideraţii generale. 323
16.2 Prelucrarea grăsimilor animale. 324
16.3 Grăsimi vegetale. Consideraţii generale. 326
16.4 Tehnologia preparării uleiurilor. 326
16.5 Hidrogenarea grăsimilor. 330

16.6 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă. 330

17. TEHNICI DE CONSERVARE A PRODUSELOR AGRO-ALIMENTARE. 332
17.1 Consideraţii generale. 332
17.2 Clasificarea metodelor de conservare a produselor agro-alimentare. 332
17.3 Conservarea cărnii şi produselor din carne. 335
17.4 Conservarea legumelor şi fructelor. 346
Bibliografie. 351
Anexa 1. 355
Anexa 2. 375
Anexa 3. 377
Anexa 4. 379

CONTENTS

l. INTRODUCTORY NOTIONS. 1
1.l General considerations. 1
1.2 Technological process: levels, classification. 2
1.3 Design (conceive) of the technological schemes. 6
1.4 Characterization of the technological processes. Technical-economical indicators. 10
1.4.1 Reaction indicators. 10
1.4.2 Consumption indicators. 15
1.4.2.1 Specific consumption. 16
1.4.2.2 Production costs. 16
1.4.3 Quality indicators. 17
1.4.4 Material balance. 18

2. ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGIES. 22
2.1 General considerations 22
2.2 Electrolysis in aqueous solution. 25
2.3 Electrolysis in the melted electrolytes 33
2.4 Labour and sanitary safety regulations. 40

3. TECHNOLOGY OF SODIUM AND CHLORO – SODIUM PRODUCTS. 42
3.1 General considerations. 42
3.2 The industrial procedures. 43
3.2.1 The fabrication of anhydrous sodium carbonate. 43
3.2.2 The fabrication of caustic soda. 47
3.2.3 The fabrication of chlorine. 50
3.2.4 The fabrication of hydrocloric acid. 50
3.2.5 The fabrication of sodium hypochlorite. 52
3.3 Labour and sanitary safety regulations. 53

4. TECHNOLOGY OF SULPHURIC ACID. 56
4.1 General considerations. 56

4.2 The industrial procedures. 58
4.2.1 The nitrosation procedure. 58
4.2.2 The contact procedure. 59
4.2.2.1 Preparation of raw materials. 60
4.2.2.2 Obtaining and purification of the sulpfur dioxide. . . . 60
4.2.2.3 Catalytic oxydation of the sulphur dioxid. 64
4.2.2.4 Absorption of the sulphur trioxide from the catalysated gases. 67
4.3 Labour and sanitary safety regulations. 68

5. AMMONIA AND OF AZOTIC ACID TECHNOLOGY. 70
5.1 General considerations in ammonia technology. 70
5.1.1 Catalytic conversion of the hydrocarbons. 71
5.1.2 Ammonia synthesis. 73
5.2 General considerations in azotic acid technology. 79
5.2.1 Ammonia oxidation and nitrogen oxides absorption. 79
5.2.2 Technological procedures of obtaining the azotic acid. 80
5.3 Labour and sanitary safety regulations. 83

6. FERTILIZERS TECHNOLOGY. 86
6.1 General considerations. 86
6.2 Classification of the chemical fertilizers. 88
6.2.1 Ordinary nitrogenous fertilizers. 90
6.2.1.1. Ammonium nitrate. 90
6.2.1.2 Carbamide. 92
6.2.2. Mixed nitrogenous fertilizers. 94
6.2.2.1 Solid nitrogenous fertilizers. 94
6.2.2.1 Liquid nitrogenous fertilizers. 95
6.2.3. Ordinary phosphorous fertilizers. 96
6.2.3.1 Ordinary superphosphate. 96
6.2.3.2 Concentrated superphosphate. 97
6.2.4 Potasium, phosphor, nitrogen complex fertilizers. 98
6.2.4.1 Nitrophosphorous fertilizers. 99
6.2.4.2 Ammonium phosphate. 102
6.3 Labour and sanitary safety regulations. 103

7. TECHNOLOGY OF COMBUSTIBLES. 105
7.1 General considerations. 105
7.2 Classification and characterization of the combustibles. 105
7.3 Burning devices. Industrial furnace. 110

7.4.Exploatation technology of solid combustibles. 116
7.4.1 Natural state. 116
7.4.2 Preparation and exploitation of coals. 118
7.5 Labour and sanitary safety regulations. 122

8. PROCESSING TECHNOLOGY OF EARTH (CRUDE) OIL AND NATURAL GAZES. 124
8.1 General considerations. 124
8.2 Earth (crude) oil composition. 126
8.3 Physical-chemical properties. 127
8.4 Classification of earth (crude) oils. 133
8.5 Oil gases. Natural gases. 133
8.6 Earth (crude) oil processing. 134
8.6.1The preliminary earth (crude) oil processing. 134
8.6.2 The primary earth (crude) oil processing. 139
8.6.2.1 Air and vacuum distilation earth (crude) oil. 140
8.6.2.2 Oils processing. 142
8.6.3 The secondary earth (crude) oil processing. 145
8.6.3.1 The thermal cracking. 145
8.6.3.2 The catalytic cracking. 147
8.6.3.3 The catalytic reforming. 148
8.7. Processing of natural gases. 150
8.8. Labour and sanitary safety regulations. 152

9. TEHNOLOGIES IN ORGANIC CHEMISTRY. 154
9.1 General considerations. 154
9.2.Pyrolysis or thermal decomposition. 155
9.2.1 The technology of obtaining the acetylene (gas) and smoke black. 156
9.3 Halogenation. 160
9.3.1 The technology of chlorinated-compounds of methane obtainingv. 164
9.3.2 The technology of vinyl chloride obtaining. 166
9.3.3 The technology of aromatic hydrocarbons chlorination. . . . 167
9.3.3.1 Synthesis of D.D.T. 167
9.3.3.2 Synthesis of H.C.H. 168
9.4 Nitration. 168
9.4.1 The technology of obtaining the nitropropane compounds (derivates) 170
9.5 Sulphonation. 171

9.5.1 The technology of obtaining the benzen sulphonic acid. . . . 172
9.5.2 The technology of obtaining the tensioactive substances. . . .173
9.6 Oxidation. 174
9.6.1 The industrial procedures. 177
9.6.1.1 The technology of obtaining the phenol and acetone. . 177
9.6.1.2 The technology of obtaining the aceticum acid and aceticum anhydride. 180
9.7 Hidrogenation. 181
9.7.1 The technology of obtaining the methanol. 183
9.8 Labour and sanitary safety regulations. 184

10. NOTIONS OF FOOD TECHNOLOGY. 187
10.1 General considerations. 187
10.2 Main compounds of food. 188
10.3 The charaterististics of the main nourishing substances of food. . 191
10.3.1 Glucides. 192
10.3.2 Liphides. 197
10.3.3 Protides. 199
10.4 The classification of food processing technology. 201

11. MEAT TECHNOLOGY AND OF THE MEAT PRODUCTS. . 204
11.1 General considerations. 204
11.2 The technology of processing the animals in shambles (slaughterhouse) 209
11.3 The technology of meat products. 211
11.4 The characteristics of raw and auxiliary materials. 212
11.5 The technological lines. Storing. 214
11.6 Labour and sanitary safety regulations. 218

12. MILK TECHNOLOGY AND OF THE DAIRY PRODUCTS. . 220
12.1 General considerations. 220
12.2 The charaterististics of raw and auxiliary materials. 220
12.3 The technology of milk processing. 224
12.4 The technology of diethetic milky products preparing. 226
12.5 The technology of cream preparing. 228
12.6 The technology of butter preparing. 231
12.7 The technology of cheeses preparing. 234
12.8 The exploatation of milky underproducts. 236
12.9 Labour and sanitary safety regulations. 237

13. BREAD TECHNOLOGY AND OF THE BAKERY PRODUCTS. 238
13.1 General considerations. 238
13.2 The characterization of raw and auxiliary materials. 238
13.3 The preparing of raw and auxiliary materials. 243
13.4 The technology of bakery products processing. 243
13.5 The characteristics of bread and the loaf of white bread-making. . . . 249
13.6 The technology of some bakery products. 251
13.7 Labour and sanitary safety regulations. 257

14. TECHNOLOGY OF SUGAR AND OF THE SUGARY PRODUCTS. 259
14.1 General considerations. 259
14.2 The characteristics of raw and auxiliary materials. 259
14.3 The technology of sugar preparation. 261
14.4 The technology of sugary products. 269
14.5 Labour and sanitary safety regulations. 271

15. TECHNOLOGY OF FERMENTATION PRODUCTS. 273
15.1 The technology of alcoholic extract (spirits) manufacture. 273
15.1.1 General considerations. 273
15.1.2 The characterization of raw and auxiliary materials. . . . 274
15.1.3 The technology of alcoholic extract manufacture from molasses. 275
15.1.4 Other technologies of alcoholic extract manufacture. . . . 289
15.1.5 Labour and sanitary safety regulations. 289
15.2 The technology of wine manufacture. 293
15.2.1 General considerations. 293
15.2.2 The characterization of raw and auxiliary materials. . . . 294
15.2.3 The technology of white wine preparation. 296
15.2.4 The technology of red wine and some specials wines preparation. 305
15.2.5 The technology of vinegar preparation. 305
15.2.6 Labour and sanitary safety regulations. 310
15.3 The technology of beer preparation. 312
15.3.1 General considerations. 312
15.3.2 The characteristics of raw and auxiliary materials. 312
15.3.3 The technology of beer preparation. 314
15.3.4 Labour and sanitary safety regulations. 322

16. PROCESSING OF FAT. HYDROGENATION OF OILS. 323
16.1 The animals fat. General considerations. 323
16.2 The processing of animal fat. 324
16.3 The vegetables fat. General considerations. 326
16.4 The technology of oil preparation. 326
16.5 The hydrogenation of fat. 330
16.6 Labour and sanitary safety regulations. 330

17. CONSEVATION TECHNIQUES OF AGRO-NOURISHMENT PRODUCTS. 332
17.1 General considerations. 332
17.2 The classification of the conservation methods of agro-nourishment products. 332
17.3 The conservation of meat and meat products. 335
17.4 The conservation of vegetables (greens) and fruits. 346
Bibliography (References). . . .
Annex 1. 355
Annex 2. 375
Annex 3. 377
Annex 4. 379

1. NOŢIUNI INTRODUCTIVE

1.1 Consideraţii generale

Tehnologia, în general, studiază procesele de produc]ie }i condi]iile de lucru necesare pentru obţinerea de bunuri materiale sau de mijloace de produc]ie. Ca ramură, **chimia tehnologică** a produselor *industriale chimice* şi *alimentare* studiază procesele şi condiţiile de transformare la nivel industrial a materiei prime în produse industriale chimice şi alimentare, corespunzătoare unor caracteristici calitative date şi unor condiţii economice avantajoase.

La baza industriei chimice şi alimentare stau **materiile prime** asupra cărora se acţionează pentru transformarea lor în produşi. Baza de materii prime este alcătuită din totalitatea rezervelor de materii prime folosite în procesul de producţie.

Materiile prime **principale** sunt substanţele *naturale* (minerale sau organice) sau *artificiale* (sintetice) care se transformă în produse chimice. Prin proporţia mare de utilizare în procesele chimice, se consideră în prezent, materii prime principale, după starea lor de agregare:

- lichide: apa, soluţiile saline, ţiţeiul (petrolul brut), materia primă animală;
- solide: cărbunii, sărurile minerale, minereurile simple şi complexe (metalifere şi nemetalifere), materia primă vegetală sau animală;
- gazoase: aerul, gazele naturale şi industriale.

Ca urmare a complexităţii transformării chimico-tehnologice, masa materiilor prime se găseşte după transformare repartizată între mai multe substanţe. Substanţele obţinute sunt: *produsul principal, produşii secundari* (se valorifică odată cu produsul principal), *deşeurile* (dacă valorificarea este nesigură, fiind dependentă de diverşi alţi factori), *reziduurile* (valorificarea nu este posibilă). Produsul principal împreună cu produşii secundari, care se prelucrează în continuare la nivel industrial pentru obţinerea altor substanţe sunt denumiţi *produşi intermediari*.

Materiile **auxiliare** sunt substanţele care participă la transformarea materiei prime principale, dar masa lor nu se regăseşte în masa produsului finit (solvenţii, catalizatorii, reglatorii de mediu, etc.), asigură funcţionarea mijloacelor de producţie (uleiurile etc.) şi a condiţiilor de muncă.

Desfăşurarea procesului de transformare a materiilor prime în produse finite se face pe baza unor **utilităţi**, cum sunt: energia electrică, energia termică, aerul comprimat, apa pentru răcire şi producerea de abur, etc. Accesul la utilităţi este asigurat de instalaţii proprii, care funcţionează conform cerinţelor procesului.

1.2 Proces tehnologic: etape, clasificare

Transformarea materiilor prime în produse are loc prin numeroase procese fizico-chimice, iar succesiunea logică a tuturor etapelor de transformare alcătuieşte **fluxul** sau **procesul tehnologic.**

Etapa tehnologică în care se produce o transformare fizică se numeşte **operaţie** şi se desfăşoară în **aparat.** Etapa tehnologică în care are loc o transformare chimică se numeşte **reacţie** şi se desfăşoară în **reactor.** Totalitatea aparatelor şi reactoarelor legate funcţional în succesiunea desfăşurării procesului tehnologic formează o **instalaţie** chimică.

Principalele operaţii întâlnite în chimia tehnologică sunt descrise în figura 1.1.

C$teva dintre transferurile interfazice sunt prezentate ^n tabelul 1.1.

În decursul unui proces tehnologic se întâlnesc următoarele **etape generale:**

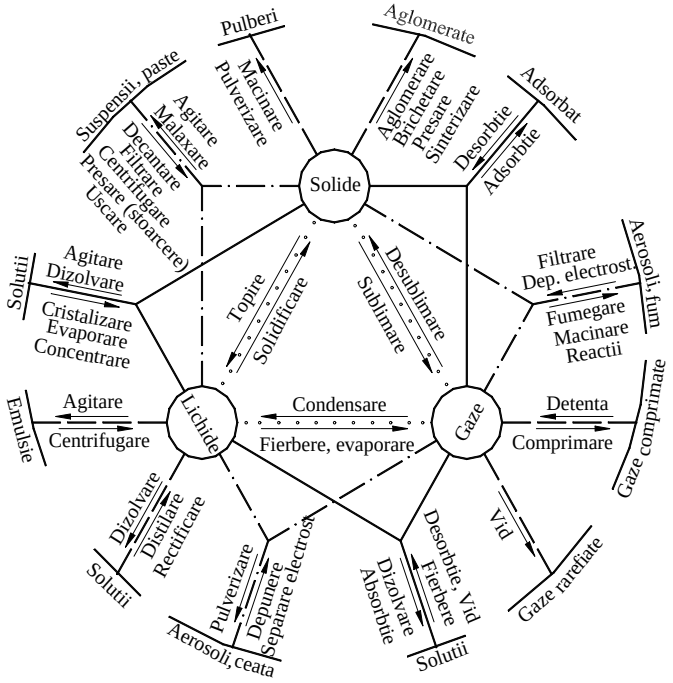
- etapa *operaţiilor preliminare*, OP în care materia primă este pregătită pentru realizarea reacţiei în condiţii optime: depozitare, mărunţire, amestecare etc;
- etapa *de reacţie*, propriu – zisă, R, în care se formează produsele în cantităţi dependente de factorii termodinamici şi cinetici ai reacţiei, de caracteristicile aparatului de reacţie şi de modul de operare a instalaţiei (cu exces de reactanţi, cu recirculare etc.);
- etapa *de prelucrare a masei de reacţie* P - MR, destinată separării şi purificării produselor, precum şi a materiilor prime nereacţionate;
- etapa *de recirculare* RC, în care materia primă netransformată se readuce în alimentarea etapei de reacţie;
- etape *auxiliare* A, legate de transportul, depozitarea, ambalarea, analiza substanţelor, de prelucrarea reziduurilor nocive, de prelucrare a produselor auxiliare etc.

Structura schematică a unui proces tehnologic din industria chimică, în succesiunea şi interdependenţa etapelor, este prezentată în figura 1.2.

Tipurile de procese tehnologice se definesc în funcţie de următoarele criterii de **clasificare**:

- Natura reactanţilor
- Modificările de compoziţie
- Modul de operare

- Condiţiile termice şi de presiune
- Natura fazelor prezente
- Regimul de amestecare



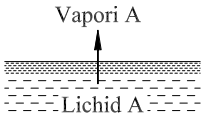
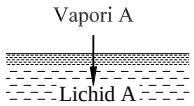
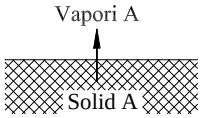
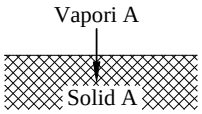
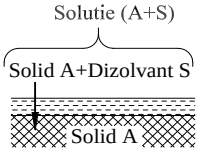
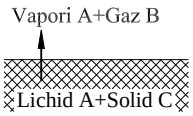
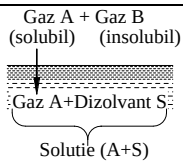
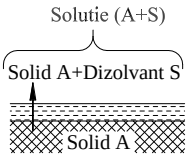
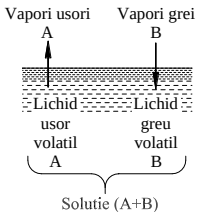
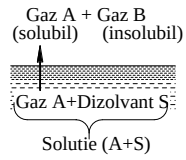
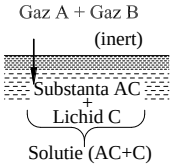
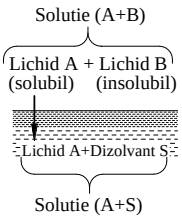
I. Operaţii fizice
- cu schimbarea stării fizice . . . . . .
- între materiale cu stări fizice
  - identice
    - în mediu omogen ———
    - în mediu eterogen – · – · –
  - deosebite – – – –

II. Operaţii chimice: nitrare; sulfonare; reducere; oxidare, combustie, explozie; polimerizare etc.

III. Operaţii auxiliare: transportul materialelor; depozitarea materialelor; alimentarea cu apă; condiţionarea apelor potabile, de cazan şi reziduale; evacuarea apelor de scurgere; producerea aburului şi forţei motrice;încălzire, ventila]ie, condiţionarea aerului; operaţii de măsurare şi automatizare; controlul fabrica]iei

Fig. 1.1 Operaţii principale în tehnologia industrială chimică şi alimentară

Tabelul 1.1 *Operaţii tip de difuziune interfazică*

Operaţia	Nr. com-ponenţi	Fazele	Schema operaţiei
Vaporizare	1	Vapori Lichid	
Condensare	1	Vapori Lichid	
Sublimare	1	Vapori Solid	
Desublimare	1	Vapori Solid	
Cristalizare	2	Lichid Solid	
Uscare	3	Gaz Solid umed	
Absorbţie	3	Gaz Lichid	
Dizolvare	2	Solid Lichid	
Rectificare	2	Vapori Lichid	
Desorbţie	3	Gaz Lichid	
Chemosorbţie	3	Gaz Lichid	
Extracţie lichid-lichid	3	Lichid Lichid	

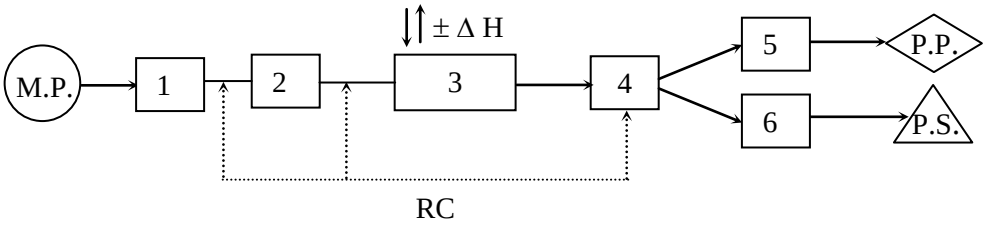


Fig. 1.2 Etapele generale ale unui proces tehnologic din industria chimică şi alimentară: 1 - depozitare; 2 - operaţii preliminare; 3 - etapa de reacţie; 4 - prelucrarea masei de reacţie; 5 - depozitare produs principal; 6 - depozitare produs secundar; P.P. - produs principal; P.S. - produs secundar; RC - recirculare; M.P. - materii prime.

Din punct de vedere al **naturii reactanţilor**, există cel puţin trei mari clase de procese tehnologice:

- *clasice*, în care materiile prime şi auxiliare sunt substanţe chimice, animale sau vegetale mai mult sau mai puţin complexe, acestea constituind obiectul chimiei tehnologice;
- *biochimice*, în care cel puţin unul dintre "reactanţi" este un agent biologic;
- *electrochimice*, în care substratul interacţionează cu electronii proveniţi de la catod (reducere) sau cedaţi anodului (oxidare), în timp ce protonii provin din apă sau din alţi donori de protoni.

Tehnologiile electrochimice şi cele biochimice sunt denumite generic tehnologii *neconvenţionale*, uneori ele se aplică numai pentru anumite faze ale proceselor tehnologice, astfel încât, în ansamblu, tehnologia este mixtă.

În funcţie de **modificările de compoziţie** există procese *staţionare*, pe parcursul cărora variaţia de concentraţie în timp este constantă, dc/dt = const. şi respectiv procese *nestaţionare*, când dc/dt variază la schimbarea regimului de exploatare şi uneori, la pornirea instalaţiei.

După **modul de operare**, procesele tehnologice pot fi conduse în flux:

- *continuu*, atunci când toate etapele decurg simultan, presupunând păstrarea constantă în timp a parametrilor, adică realizarea unui regim staţionar de funcţionare. Aceste procese, de obicei automatizate, se pretează la obţinerea produselor chimice de mare tonaj;
- *discontinuu*, când etapele decurg independent, pe baza unor cicluri proprii, de etapă, cu încărcarea, prelucrarea şi descărcarea periodică a aparatelor din instalaţie, când parametrii tehnologici se modifică pe durata desfăşurării unei etape, adică realizarea unui regim nestaţionar de funcţionare. Aceste procese sunt convenabile pentru obţinerea produselor chimice de mic tonaj;
- *mixt*, în care unele faze sunt continue, iar altele discontinue. În ansamblu acestea sunt procese cu funcţionare continuă, în care una sau mai multe etape se

realizează în aparate (reactoare) cu funcţionare periodică. De obicei, în etapa sau etapele periodice se utilizează mai multe aparate (reactoare) legate în paralel. Decalarea în timp a funcţionării acestora permite realizarea continuă a procesului.

Din punctul de vedere al **condiţiilor termice**, procesele pot fi *izoterme* (au loc la temperatură constantă, în condiţiile unui schimb termic cu exteriorul), *adiabate* nu are loc schimb de căldură cu exteriorul) şi *intermediare* (*politerme)*. Când presiunea este constantă pe toată durata desfăşurării, procesul este *izobar;* unele procese se desfăşoară la presiuni ridicate, de zeci sau sute de atmosfere, în timp ce altele necesită menţinerea presiunii sub cea normală.

După **natura fazelor** prezente, procesele pot decurge în mediu *omogen* sau *eterogen*, după cum în sistem există una, respectiv mai multe faze. În tehnologiile electrochimice neconvenţionale, termenul de "eterogen" are mai multe semnificaţii, ţinând seama de prezenţa interfeţei polarizate, de obicei solidă, în contact cu electrolitul, de cele mai multe ori o soluţie.

În funcţie de **regimul de amestecare** se disting procese cu amestecare *perfectă* şi cu amestecare *parţială.*

1.3 Conceperea schemelor tehnologice

Studiul industrializării proceselor chimico-tehnologice sau alimentaro-tehnologice recurge la reprezentări figurative prin **simboluri tehnice,** respectiv prin **scheme tehnologice.**

Simbolurile tehnice sunt elemente grafice sau geometrice (tabelul din Anexa 1) folosite pentru reprezentarea operaţiilor reacţiilor sau a aparatelor şi se clasifică în:

– simboluri *funcţionale*, sunt figuri geometrice simple, în interiorul cărora, se înscriu, diferite informaţii, ca de exemplu, denumirea substanţei (materii prime, intermediare, produs principal şi produşi secundari), a operaţiei, a reacţiei, sau a etapei;

– simboluri *de aparate*, sunt schiţe conţinând esenţa formelor constructive şi elemente privind funcţionarea aparatului respectiv;

– simbolurile *speciale* sunt forme ale simbolurilor de aparate, completate cu semne şi cifre prin care se recunoaşte tipul aparatelor şi respectiv unii dintre parametrii operaţiilor sau reacţiilor.

Schemele tehnologice sunt reprezentări grafice ale procesului tehnologic obţinute prin aşezarea simbolurilor tehnice în ordinea succesiunii logice a desfăşurării unui proces, prin unirea lor cu liniuţe sau săgeţi, pentru a arăta sensul de transfer a substanţelor. Pentru proiectarea unei instalaţii industriale sunt necesare o serie de scheme tehnologice, cu diferite grade de complexitate, dintre care se menţionează:

a) Scheme **de principiu, calitative** (figura 1.3) când sunt utilizate numai simbolurile tehnice funcţionale, conţinând informaţii esenţiale ale proceselor

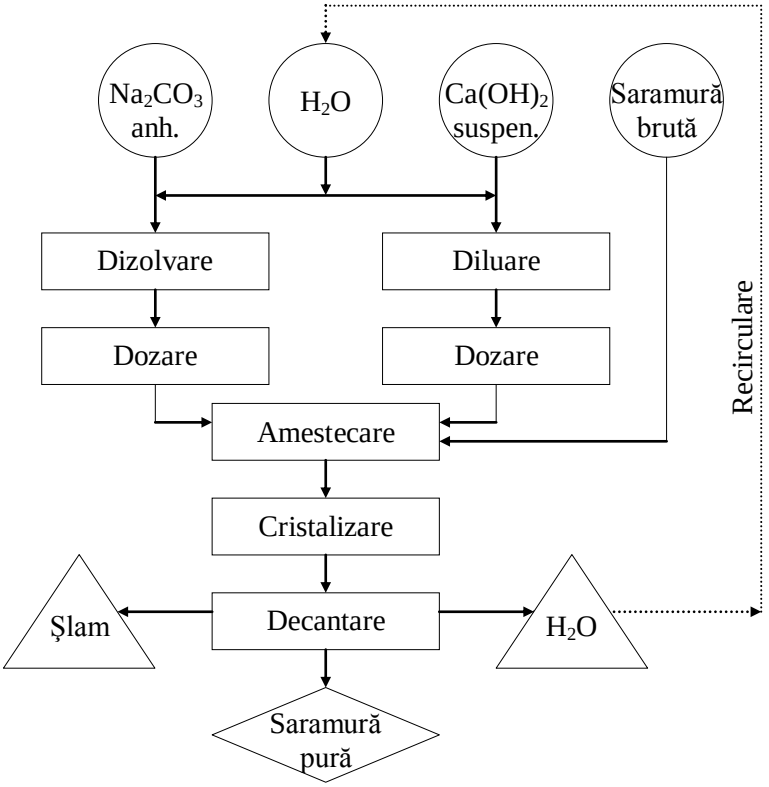


Fig. 1.3 Exemplu de schemă tehnologică *calitativă*: purificarea soluţiei de clorură de sodiu - saramură (NaCl) prin procedeul cu var şi carbonat de sodiu

(etapele de prelucrare, traseul materiilor prime, a masei de reacţie, a produselor, fluxurile auxiliare şi de reciclare); **cantitative** (figura 1.4), care completează schemele calitative cu valorile numerice ale condiţiilor de lucru (temperatură, presiune, energie, capacitate, etc.); **de aparatură** (figura 1.5), când se înlocuiesc simbolurile funcţionale din schemele calitative cu simboluri de aparate (se aşează în schemă de la stânga la dreapta şi de sus în jos, ţinându-se seama de mărimea şi amplasarea reală a aparatelor în spaţiu, dar nu la scară; de **flux tehnologic** (figura 1.6) când se indică poziţiile relative, la scară, a componentelor, aparatelor de măsură şi control, regimul de lucru şi orice alte informaţii suplimentare, necesare proiectării şi construirii machetelor şi instalaţiilor.

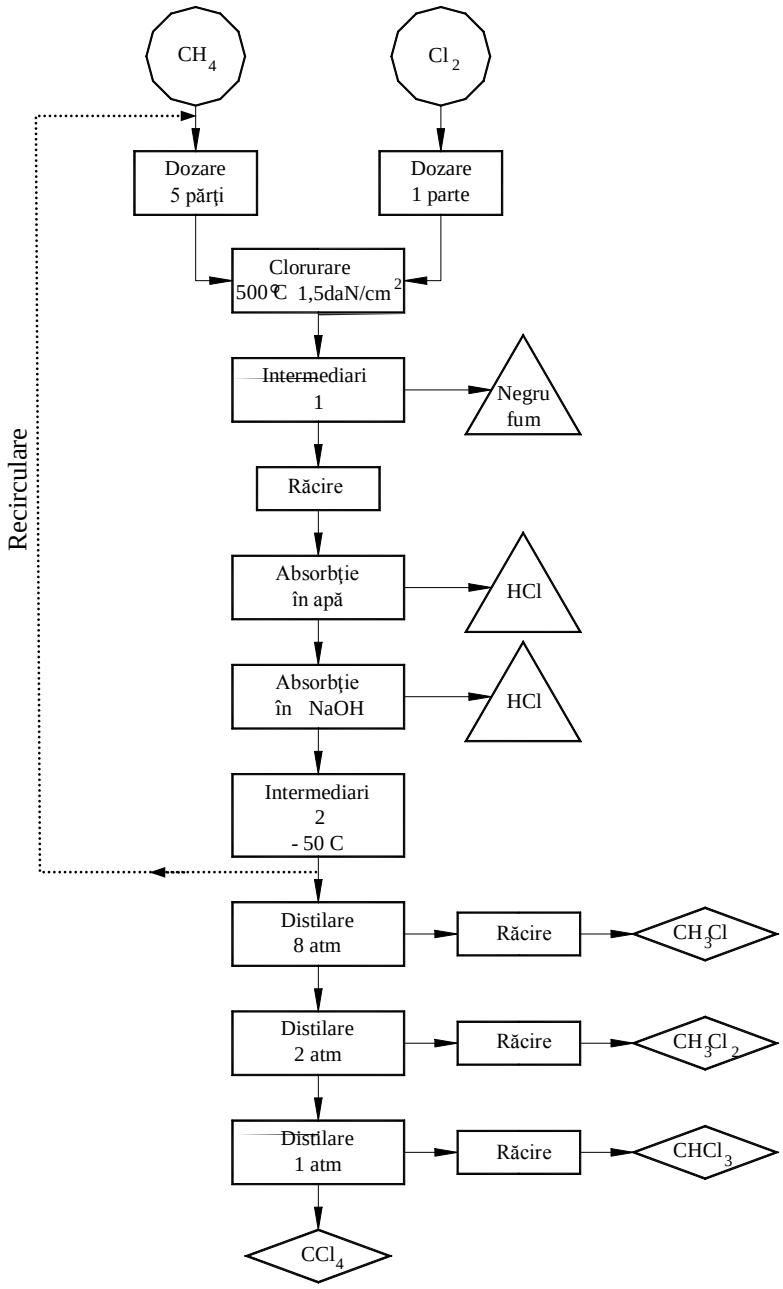


Fig. 1.4 Exemplu de schemă tehnologică *cantitativă* : clorurarea termică a metanului în fază de vapori

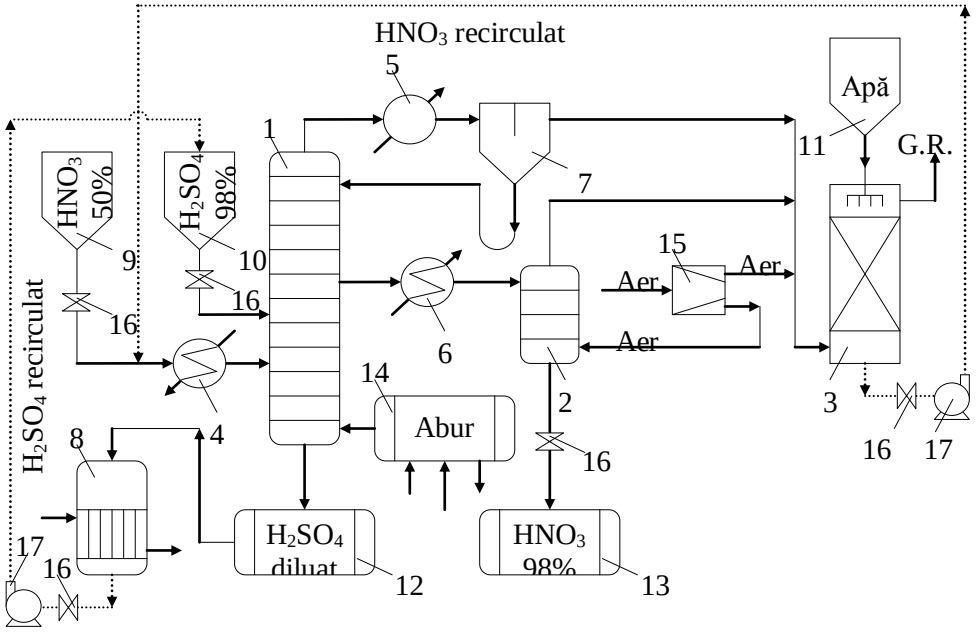


Fig. 1.5 Exemplu de schemă tehnologică *de aparatură:* concentrarea acidului azotic prin distilare extractivă cu acid sulfuric

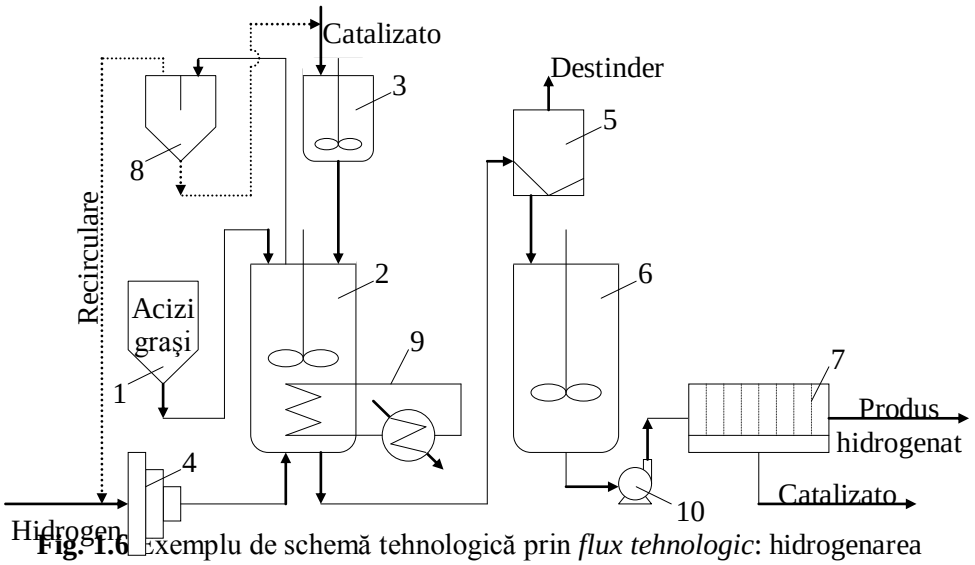


Fig. 1.6 Exemplu de schemă tehnologică prin *flux tehnologic*: hidrogenarea grăsimilor la produse saturate

b) Scheme grafice ale **bilanţului de materiale** (total sau parţial cu reprezentarea distribuţiei de substanţe intrate, ieşite, existente, pierdute şi rămase în proces) executată la scară.

c) Scheme grafice ale **bilanţului termic** (cu reprezentarea distribuţiei căldurii de reacţie a substanţelor participante la proces), executate la scară.

d) Scheme de **măsurare şi reglare** automată.

e) Scheme de **montaj**.

f) Scheme de **amplasare** generală, amplasare cu utilităţi, de canalizare, amplasare a conductelor.

1.4 Caracterizarea proceselor tehnologice. Indicatori tehnico-economici

Realizarea cantităţii maxime de produs, în condiţii corespunzătoare de costuri şi de calitate, este scopul oricărui proces de fabricaţie. %n industria chimică şi alimentară, în procesele simple fără recirculare, cantitatea maximă de produs este cantitatea corespunzătoare echilibrului chimic. în practică, reacţiile chimice ating rareori această limită, deoarece viteza acestora scade odată cu apropierea de echilibru. De aceea la alegerea metodei de obţinere a unui produs, fie pe cale chimică clasică, fie pe căi neconvenţionale (electrochimice, biochimice etc.) trebuie făcută o evaluare tehnico-economică a alternativelor în scopul stabilirii indicatorilor de performanţă (consum, calitate) şi a bilanţului de materiale. Productivitatea procesului este legată de indicatori de *reacţie*: conversia, randamentul, parametrii tehnologici, indicatorii de *consum*, consumurile specifice, de materiale şi energie, indicatorii de *calitate*, care diferă de la un proces la altul.

1.4.1 Indicatori de reacţie

Indicatorii de reacţie sunt mărimi adimensionale cuprinse între 0 şi 1, respectiv 1 şi 100, atunci când sunt exprimate în procente. Aceştia se calculează pe etape sau pe întregul proces, în ansamblu şi caracterizează stadiul unui proces la un moment dat.

Conversia C_R, denumită şi grad de transformare sau grad de conversie, se defineşte în raport cu un reactant. Dacă alimentarea sistemului de reacţie este alcătuită din mai mulţi reactanţi, conversia trebuie raportată la unul din aceştia. Pentru a nu se crea confuzii, se va specifica la care reactant se referă conversia calculată. În general, se alege reactantul limitant (limitativ), care este substanţa în deficit fată de celelalte.

Conversia *utilă* C_R^u , reprezintă raportul între cantitatea din reactant (moli, kg, m^3N etc.) transformată în produsul util şi cantitatea de reactant introdusă în proces:

$$C_R^u = \frac{m_R^{tr\to u}}{m_R^o} = \frac{n_R^{tr\to u}}{n_R^o} \qquad (1.1)$$

Stabilirea conversiei utile este oportună numai pentru reacţiile complexe. %n acest caz, este necesar să se precizeze reactantul şi produsul la care se referă mărimea calculată, dacă acestea nu se subînţeleg.

Conversia *totală* C_R^t , reprezintă raportul dintre cantitatea de reactant (moli, kg, m^3N etc.) transformată în produs principal sau în produşi secundari şi cantitatea de reactant introdusă în proces:

$$C_R^u = \frac{m_R^{tr}}{m_R^o} = \frac{n_R^{tr}}{n_R^o} \qquad (1.2)$$

în care: R este reactant, tr – transformat, o – iniţial, tr → u – transformat în produs util, m – masă, n – numărul de moli sau kmoli.

Randamentul η este definit în raport cu un produs al procesului. De obicei, randamentul se raportează la produsul util P.

Se distinge: randamentul efectiv, randamentul de transformare şi randamentul global.

Randamentul *efectiv*, experimental sau tehnologic $\eta_{ef,}$ se obţine făcând raportul între conversia utilă şi conversia totală, respectiv raportul dintre cantitatea de produs P şi cantitatea de reactant R transformată în produs principal sau în produşi secundari:

$$\eta_{ef} = \frac{C_R^u}{C_R^t} = \frac{m_R^{tr\to u}}{m_R^o} = \frac{n_R^{tr\to u}}{n_R^o} = \frac{m_P^f}{m_R^{tr}} = \frac{n_P^f}{n_R^{tr}} \qquad (1.3)$$

în care: n_P^f şi m_P^f sunt numărul de moli şi respectiv masa din produsul util în stadiul final, iar m_R^{tr} ; n_R^{tr} ; m_R^o ; n_R^o ; au semnificaţiile din relaţiile (1.1) şi (1.2).

Randamentul de *transformare* η_{tr} este raportul dintre cantitatea de produs obţinută în stadiul final şi cantitatea maximă de produs obţinută la o transformare totală. În cazul proceselor de sinteză fină a substanţelor organice, n_P^{tr} sau m_P^{tr} se iau de obicei corespunzător reacţiei stoechiometrice:

$$\eta_{tr} = \frac{m_P^f}{m_P^{tr}} = \frac{n_P^f}{n_P^{tr}} \qquad (1.4)$$

Randamentul *global* η_g. Într-un proces tehnologic complex fiecare etapă are un randament propriu. Procesul în ansamblu va avea un randament global, obţinut din produsul randamentelor efective ale fiecărei etape, adică:

$$\eta_g = \Pi \eta_{ef}^{i} \qquad (1.5)$$

în care: η_{ef}^{i} este randamentul efectiv al etapei " i "; Π - operator de produs.

Eficacitatea conducerii unei reacţii industrializate se poate aprecia făcând raportul între constanta echilibrului efectiv K_{ef} , existent la întreruperea reacţiei şi constanta de echilibru obţinută prin calcul termodinamic K_t. Acest raport reprezintă randamentul *termodinamic* al procesului η_t:

$$\eta_t = \frac{K_{ef}}{K_t} \leq 1 \qquad (1.6)$$

Prin acest randament se caracterizează de fapt studiul transformării chimice în raport cu limita sa teoretică.

În procesele industriale sunt rare cazurile în care se utilizează cantităţi stoechiometrice de reactanţi, în care reacţiile sunt complete şi în care se produce o singură reac]ie chimică independentă. Din aceste motive, calculul constantei de echilibru K_t sau a compoziţiei la echilibru sunt complicate.

Toate mărimile, aşa cum rezultă din relaţiile anterioare, reprezintă fracţii subunitare. Ele se pot exprima şi în procente prin înmulţire cu 100. Dac@ trebuie calculat@ masa molecular@ M, pentru materiile prime se vor utiliza masele atomice A, ale elementelor, din tabelul din Anexa 2.

Exemplu de calcul: Într-un proces de piroliză, etanul se alimentează în instalaţie cu un debit de 100 kmoli/ min. Din aceştia 25 kmoli se transformă în etenă, 35 kmoli în hidrogen şi produse secundare, iar 40 kmoli rămân netransfor-maţi. Se estimează randamentul procesului în etapa de purificare a etenei la 99,2%.

Rezolvare:

Conversia totală $c_{RC\,2H6}^{t} = (100-40)/100 = (60/100)\cdot 100 = 60\%$

Conversia utilă $c_{RC\,2H6}^{t} = 25/100 \cdot 100 = 25\%$

Randamentul efectiv η_{ef} $25/(25 + 35) \cdot 100 = 41\ \%$

Randamentul global $\eta_g = (0{,}41 \cdot 0{,}992) \cdot 100 = 40{,}6\ \%$.

Calcularea şi cunoaşterea conversiilor şi randamentelor este necesară pentru aprecierea *productivităţii*, parametru tehnologic care se referă la cantitatea de produs ce se obţine în unitatea de timp. Pe lîngă alţi factori, productivitatea este dependentă de parametri cinetici, şi de parametri specifici, în cazul tehnologiilor

neconvenţionale. Este vorba de prezenţa câmpului electric, în cazul tehnologiilor electrochimice, respectiv de prezenţa reactantului biologic, în cazul tehnologiilor biochimice.

În cazul **proceselor electrochimice**, faţă de conversia şi randamentul proceselor chimice clasice, datorită gradului suplimentar de libertate, concretizat prin prezenţa câmpului electric E, este necesară calcularea randamentului *de curent* numit şi randament faradaic η_F:

$$\eta_F = \frac{m_{pr}}{m_{te}} = \frac{Q_{te}}{Q_{pr}} \tag{1.7}$$

deorece ţine seama de legile electrolizei (legile lui Faraday):

$$m_{te} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \tag{1.8}$$

Semnificaţia notaţiilor din ecuaţiile (1.7) şi (1.8) sunt cele unanim acceptate: $\mathbf{m}_{pr}$ este masa de substanţă practic formată prin electroliză (depusă, degajată sau formată în soluţie), în kg, **M** – masa moleculară sau atomică, în [kg·mol^{-1}], **z** – numărul electronilor schimbaţi pentru fiecare moleculă, atom sau ion de substanţă, **F** – numărul lui Faraday: 9,649·10^7 [C·kmol^{-1}], **I** – intensitatea curentului [A], **t –** timpul [sec], $\mathbf{m_{te}}$ – masa de substanţă, produs care s-ar forma, teoretic conform legilor electrolizei, la trecerea prin soluţie a cantităţilor de electricitate de **Q** coulombi, respectiv **I** amperi, timp de **t** secunde.

Conform acestor notaţii, randamentul faradaic se poate exprima ca raportul dintre masa de substanţă practic formată, $\mathbf{m_{pr}}$ şi masa de substanţă care s-ar forma dacă întreaga cantitate de electricitate s-ar folosi exclusiv pentru obţinerea produsului respectiv, $\mathbf{m_{te}}$. Cu alte cuvinte, randamentul faradaic este raportul dintre cantitatea de electricitate, teoretic necesară procesului respectiv, $\mathbf{Q_{te}}$ şi cantitatea de electricitate folosită în realitate în proces $\mathbf{Q_{pr}}$.

În cazul proceselor care cuprind atât etape chimice cât şi electrochimice, randamentul global este afectat şi de randamentul de curent, η_F.

Productivitatea unui reactor electrochimic, $\mathbf{P_{el}}$, depinde de randamentul chimic, η_{ch}, de randamentul faradaic, şi de numărul reactoarelor electrochimice, **n**:

$$P_{el} = \frac{n \cdot M}{z \cdot F \cdot I \cdot t \cdot \eta_F \cdot \eta_{ch}} \tag{1.9}$$

Pentru **procese biotehnologice**, în care cel puţin unul dintre "reactanţi" este un agent biologic, în expresia randamentului apare un factor suplimentar legat de *activitatea* agentului biologic, $\mathbf{A}_{biol}$. Productivitatea unui reactor biochimic $\mathbf{P}_{bi}$

depinde de randamentul de obţinere a produsului – η_P, viteza de consumare a substratului – $\mathbf{q}_s$ şi caracteristicile biomasei active din reactor, prezentată prin factorul generic, $\mathbf{A}_{biol}$:

$$P_{bi} = \eta_P \cdot q_s \cdot A_{biol} \qquad (1.10)$$

Nu trebuie uitată semnificaţia fizico-chimică a randamentelor, respectiv a conversiilor. Randamentele teoretice corespund cazului limită când întreaga energie liberă a reactanţilor trece în produs, dar valoarea randamentelor teoretice este practic irealizabilă. De exemplu, în cazul proceselor de sinteză microbiană, valoarea randamentelor teoretice se determină pe baza bilanţului de masă şi de energie şi este o mărime indispensabilă pentru procesele de prognozare.

În procesele tehnologice *fermentative,* microorganismelor le este caracte-ristică prezenţa unor căi metabolice alternative, care se diferenţiază prin bilanţul de materiale şi de energie. Transformările substrat-produs şi substrat-energie accesibilă se pot realiza pe diferite căi cu randamente diferite. Randamentul maxim de obţinere depinde de factorul generic, $\mathbf{A}_{biol}$ menţionat mai sus, care la rândul său depinde de fiziologia şi biochimia agentului biologic.

O modalitate relativ simplă, acceptată în literatura de specialitate şi în practică este calcularea randamentului teoretic pe baza teoriei redoxonilor, cunoscându-se compoziţia elementară a substratului şi produsului. Conţinutul energetic al substanţei organice se exprimă în echivalenţi de electroni accesibili, **redoxoni**. Atunci randamentul este:

$$\eta_{teor} = \frac{\gamma_S \cdot C_S}{\gamma_P \cdot C_P} \cdot 100 \qquad (1.11)$$

unde: $\mathbf{C}_S$ şi $\mathbf{C}_P$ sunt cantităţile de carbon din substrat, respectiv din produs iar γ_S şi γ_P reprezintă gradul de reducere al substratului, respectiv al produsului.

Randamentul *energetic* al unui proces de biosinteză se exprimă prin raportul dintre randamentul experimental şi cel teoretic, mărime care permite compararea eficienţei diferitelor procese de biosinteză, luându-se în considerare toţi factorii implicaţi în proces:

$$\eta = \frac{\eta_{exp}}{\eta_{te}} \qquad (1.12)$$

Prin comparaţie cu un proces chimic clasic , randamentul din ecuaţia (1.12) este un randament global.

Acestă scurtă prezentare a indicatorilor de performanţă ilustrează cel puţin o observaţie ce se impune a fi subliniată: la prima vedere, datorită complexităţii factorilor determinanţi, procesele tehnologice neconvenţionale par mai complicate din punctul de vedere al parametrilor care trebuie stăpâniţi şi care afectează

randamentele, respectiv productivitatea. Nu trebuie scăpat din vedere că aceste "neajunsuri" sunt contracarate de:

- **specificitatea** reacţiilor bio sau electrochimice, care permit obţinerea cu selectivitate maximă a unor produşi şi
- **impactul lor ecologic** cu mult mai mic şi mai favorabil decât în cazul tehnologiilor clasice.

Parametri tehnologici. Conducerea eficientă a proceselor din industria chimică se face numai cu respectarea, în limite stricte, a unor mărimi fizice şi chimice, precum şi a unor caracteristici tehnologice şi constructive. Aceste mărimi şi caracteristici, denumite parametri tehnologici, reprezintă condiţiile optime de exploatare a procesului industrial chimic sau alimentar. Stabilirea acestora se face în fazele de cercetare a proceselor la scară de laborator sau de instalaţie pilot, dar perfecţionarea lor se poate continua şi ulterior.

Cei mai comuni parametri tehnologici sunt: *temperatura*, *presiunea*, *concentraţia*, *raportul molar* al reactanţilor, *timpul de contact* la reacţiile catalizate eterogen şi *viteza volumară* la reacţiile omogene în flux continuu.

Se pot, de asemenea, considera parametri tehnologici: puritatea materiilor prime şi auxiliare, catalizatorul şi caracteristicile sale, felul şi mărimea reactorului sau modul de operare a procesului, deşi aceste caracteristici sunt fixate prin proiectul instalaţiei, iar respectarea lor nu pretinde o supraveghere continuă în timpul exploatării.

Uneori echilibrul chimic, printr-o conversie mică, limitează performanţele unui proces, chiar dacă se utilizează parametri optimi. %, astfel de cazuri recircularea sau prelucrarea în etape succesive reprezintă cele mai bune soluţii tehnologice.

1.4.2 Indicatori de consum

Pentru fabricarea produselor industriale chimice şi alimentare se fac o seamă de cheltuieli, în scopul asigurării instalaţiilor cu materii prime şi auxiliare, cu energie şi cu forţă de muncă.

Conducerea responsabilă a proceselor tehnologice pretinde cunoaşterea utilizării raţionale a tuturor acestor mijloace. O metodă simplă de control constă în calcularea unor indicatori de consum specifici şi costuri de producţie şi în urmărirea periodică a fluctuaţiei lor.

De obicei, după elaborarea produsului, se efectuează }i verificarea acestuia. Verificarea se face pe un "lot" de produs, care reprezintă cantitatea de produs de acela}i tip provenit din aceeaşi fabrica]ie }i ambalat corespunzător fiecărui tip, cu aceleaşi capacităţi şi prezentat deodat@ la verificare; un lot *se referă* la o cantitate maximă de 10.000 kg produs.

1.4.2.1 Consumuri specifice

Consumul specific pentru *materiile prime şi auxiliare* $c_{sp}^{M.P.}$, reprezintă masa (uneori volumul $v^{M.P.}$) de materie primă sau de material auxiliar $m^{M.P.}$, utilizată pentru obţinerea unităţii de masă de produs, $1.u.m._p$, adică:

$$c_{sp}^{M.P.} = m^{M.P.}/1.u.m._p \quad \text{sau} \quad v^{M.P.}/1.u.m._p \qquad [kg / kg, t / t \text{ sau } Nm^3 / t] \quad (1.13)$$

Consumul specific *de energie* c_{sp}^{w} se calculează cu relaţia:

$$c_{sp}^{w} = \frac{W}{1.u.m._p} \qquad [kWh / t] \qquad (1.14)$$

în care: W este energia electrică consumată, exprimată de obicei în kWh, sau termică în kJ.

Consumul specific *de manoperă* c_{sp}^{M}, se calculează într-un mod asemănător:

$$c_{sp}^{M} = \frac{c^{M}}{1.u.m._p} \qquad [mii \text{ lei/t}] \qquad (1.15)$$

care reprezintă costurile pentru plata manoperei c^M corespunzătoare unităţii de mas@ de produs $1.u.m._p$.

Pentru tehnologiile biochimice se definesc consumuri *specifice nepro-ductive* β, fie de substrat, fie de energie, care nu se regăsesc în creşterea masei produsului finit:

$$\beta = 1 - \frac{\eta_{exp}}{\eta_{te}} \leq 1 \qquad (1.16)$$

Consumurile neproductive pot fi calculate din ecuaţia bilanţului de creştere şi biosinteză a produsului, după orice componentă sau element ce intră în compoziţia componentului (carbon, oxigen etc.). Din punct de vedere practic, prezintă interes diminuarea acestor consumuri neproductive, care se poate face numai cunoscând chimismul şi biochimismul proceselor respective.

1.4.2.2 Costuri de producţie

Un indicator sintetic, care include toate categoriile de consumuri, este "**costul produţiei**". Aceasta reprezintă echivalentul valoric al consumurilor ocazionate de fabricarea unui produs, care cuprinde toate tipurile de conversii şi

randamente la care se adaugă cheltuieli legate de: forţa de muncă (manopera) şi întreţinerea mijloacelor de muncă (maşini, utilaje, construcţii), care include preţurile materiilor prime, auxiliare şi ale utilităţilor şi se raportează la producţia realizată (kg, t, bucăţi, m^3 etc.). Pentru diminuarea costurilor de producţie o parte din cheltuieli se recuperează prin valorificarea unor deşeuri, recircularea materiilor prime, utilizarea energiei rezultate.

Echivalentul valoric (mii lei) al acestora reprezintă *costurile directe*. Regia secţiei, regia întreprinderii, cheltuielile cu desfacerea produselor, reprezintă valoric *costurile indirecte*.

În relaţiile economice asociate schimbului de mărfuri, este necesară adăugarea la costul complet al producţiei al unor valori care sunt elemente de venit, beneficiul, impozitul pe circulaţia produselor şi rabatul comercial.

Echivalentul valoric al costurilor de producţie însumat cu elementele venitului net alcătuiesc preţul produsului.

1.4.3 Indicatori de calitate

Indicatorii de calitate au în vedere atât calitatea materiilor prime (conţinutul în substanţe utile şi neutile, producţia de deşeuri şi reziduuri sau rebuturi), cât şi a produsului finit (conţinutul în substanţe utile), care generează necesitatea unor adaptări, modificări, reglări ale echipamentelor de producţie, ale procesului de prelucrare şi care diferă de la un proces la altul.

Pentru asigurarea calităţii, variaţia cheltuielilor efectuate se poate reprezenta în funcţie sau în raport de nivelul calitativ al produsului, figura 1.7.

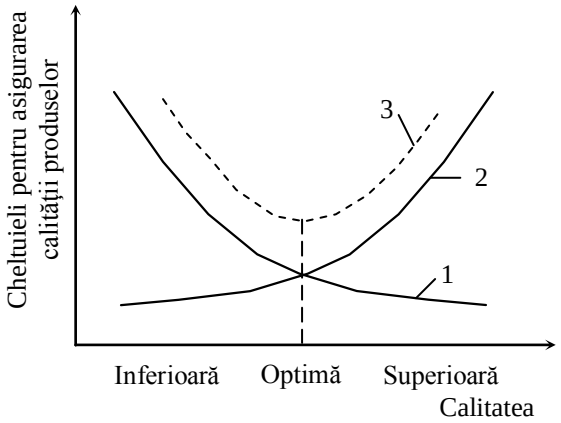


Fig. 1.7 Variaţia cheltuielilor de asigurare a calităţii produselor funcţie de nivelul calitativ al produsului

Creşterea calităţii, curba 1, este determinată de aparatura utilizată, de tipul de control efectuat, de pregătirea personalului etc. Costurile non-calitate, curba 2, sunt compensate de cheltuieli post garanţii, restrângerea pieţii etc. Nivelul optim al calităţii din punct de vedere economic va corespunde costului total minim, pentru care sunt asigurate cel puţin caracteristici de calitate prevăzute de standarde.

1.4.4 Bilanţul de materiale

Bilanţul de materiale este un calcul prin care se determină debitele de materiale dintr-un flux tehnologic. Rezultatele acestuia se pot utiliza pentru:

- stabilirea numărului şi a dimensiunii aparatelor necesare într-un proces tehnologic, la o capacitate de producţie dată (proiectare);
- analiza eficienţei economice a proceselor tehnologice, prin calcularea randamentelor, a indicilor de consum, prin descoperirea pierderilor şi prin inventarierea posibilităţilor de recuperare;
- stabilirea unor cantităţi, debite sau compoziţii în locuri greu accesibile pentru măsurători sau analize directe ş.a.

Orice *bilanţ de materiale* oglindeşte legea conservării masei (Σm = const.), şi atunci când este cazul se efectuează şi *bilanţul de energie*, care reflectă legea conservării energiei (ΣE = const.).

Într-un bilanţ de materiale suma materiilor prime şi auxiliare iniţiale m_i trebuie să fie egală cu suma maselor produşilor m_e, la care se adaugă suma maselor pierderilor de substanţă m_p.

$$\Sigma m_i = \Sigma m_e + \Sigma m_p \qquad (1.17)$$

Relaţia este valabilă pentru procesele în *regim staţionar*, în care debitele şi cantităţile rămân constante.

Pentru procesele în *regim nestaţionar* (porniri, opriri, modificări de regim) trebuie să se ţină seama de masele aflate (existente) în reactor, m_a, la începutul procesului şi de masele rămase m_r, după finalizarea procesului fiind valabilă relaţia:

$$\Sigma m_i + \Sigma m_a = \Sigma m_e + \Sigma m_r + \Sigma m_p \qquad (1.18)$$

Toate aceste mase trebuie exprimate unitar, fie în kg fie în t.

O altă expresie pentru bilanţul de materiale este:

$$\Sigma m_a - \Sigma m_r = \pm \Sigma m_{ac} \qquad (1.19)$$

unde m_{ac} este masa acumulată sau pierdută.

Bilanţul de materiale efectiv se stabileşte prin măsurători pe baza metodei aritmetice de calcul sau pe baza unor metode algebrice, care presupun rezolvarea unui sistem de ecuaţii liniare cu un anumit număr de necunoscute. Datele se reprezintă sub forma unor tabele de bilanţ în două coloane distincte, a maselor intrate, respectiv a maselor ieşite din reacţie. Tabelele pot fi *sintetice* şi atunci cuprind numai rezultatele, sau *analitice* când cuprind şi valorile măsurătorilor din care s-au dedus rezultatele.

Exemplu: Să se stabilească bilanţul de materile pentru obţinerea a 1.000 kg acid clorhidric 36,5%, din clorură de sodiu de 95% puritate şi soluţie de acid sulfuric de concentraţie 80%, ştiind că pierderile sunt de 0,2% clorură de sodiu.

Rezolvare: Folosind simbolurile tehnice se reprezintă schema tehnologică a procesului de obţinere a acidului clorhidric, pe care se evidenţiază toate mărimile de calculat. Pentru rezolvare simplă se alege ca bază de calcul unitatea de masă, ţinându-se cont şi de masele atomice ale elementelor, tabelul din Anexa 2.

În calculul fiecărei mărimi de bilanţ se ia în considerare ecuaţia stoechiometrică a procesului:

$$2\ NaCl + H_2SO_4 = 2\ HCl + Na_2SO_4 \qquad (1.20)$$

Masa de acid clorhidric pur conţinut în soluţia de fabricat va fi:

$$m_{HCl} = 1000 \cdot 36,5/100 = 365\ kg \qquad (1.21)$$

Masa de clorură de sodiu NaCl pură, necesară pentru a obţine 365 kg acid clorhidric, se calculează ţinând seama de ecuaţia reacţiei (1.20):

$$m_{NaCl} = m_{HCl} \cdot 2\ M_{NaCl} / 2\ M_{HCl} = 365 \cdot 58,5 / 36,5 = 585\ kg \qquad (1.22)$$

Ţinând cont de puritatea sării, masa de clorură de sodiu tehnică, care se introduce în reactor, se calculează cu relaţia:

$$m'_{NaCl(95\%)} = 585 \cdot 100/95 = 615\ kg \qquad (1.23)$$

La această cantitate se adaugă pierderile de clorură de sodiu:

$$m_p = 615 \cdot 0,2/100 = 1,23\ kg \qquad (1.24)$$

Masa totală de sare tehnică ce intră în reactor este:

$$m_{NaCl(95\%)} = m'_{NaCl} + m_p = 615 + 1,23 = 616,23\ kg \qquad (1.25)$$

Masa de acid sulfuric H_2SO_4 pur necesară în proces este:

$$m_{H_2SO_4} = m_{HCl} \cdot (M_{H_2SO_4} / 2M_{HCl}) = 365 \cdot [98 / (2 \cdot 36,5)] = 490\ kg \qquad (1.26)$$

Întrucât în fabricaţie se utilizează soluţie de acid sulfuric de 80%, masa de soluţie introdusă în proces va fi:

$$m_{sol.H_2SO_4} = 490 \cdot (100/80) = 612{,}5 \text{ kg} \quad (1.27)$$

Masa de apă, necesară pentru absorbţia acidului clorhidric gazos rezultat din reacţia (1.20) se calculează astfel:

$$m_{H_2O pt.abs.} = 1000 - 365 = 635 \text{ kg} \quad (1.28)$$

Masa de sulfat de sodiu Na_2SO_4, formată în proces, se determină ţinând seama de ecuaţia reacţiei (1.20):

$$m_{Na_2SO_4} = m_{HCl} \cdot (M_{Na_2SO_4} / 2M_{HCl}) = 365 \cdot [142 / (2 \cdot 36{,}5)] = 710 \text{ kg} \quad (1.29)$$

Masa de impurităţi rezultă din diferenţa relaţiilor (1.23) şi (1.22):

$$m_{imp} = m'_{NaCl(95\%)} - m_{NaCl} = 615 - 585 = 30 \text{ kg} \quad (1.30)$$

În mod analog, masa de apă eliminată din reactor se calculează din diferenţa relaţiilor (1.27) şi (1.26):

$$m_{H_2O} = m_{sol.} - m_{H_2SO_4} = 612{,}5 - 490 = 122{,}5 \text{ kg} \quad (1.31)$$

Datele astfel calculate se trec în tabelul sintetic, tabelul 1.2 sub forma bilanţului de materiale.

Tabelul 1.2 *Bilanţul de materiale întocmit pentru fabricarea a 1000 kg HCl 36,5%*

Nr. Crt.	Materiale intrate			Materiale rezultate		
	Denumire material	UM		Denumire material	UM	
		kg	%		kg	%
1.	NaCl tehnică 95%	616,23	33,1	Soluţie HCl 36,5%	1000,00	53,6
2.	Soluţie H_2SO_4 80%	612,50	32,8	Na_2SO_4	710,00	38,1
3.	H_2O pt. absorţie	635,00	34,1	Impurităţi	30,00	1,6
4.				H_2O din reacţie	122,50	6,5
5.				Pierderi	1,23	0,2
		TOTAL: 1863,73	100,00		TOTAL: 1863,73	100,00

Bilanţul de materiale se poate reprezenta şi sub formă grafică, prin a}a-numita *diagramă "Sankey"*. Un exemplu de diagramă s-a reprezentat în figura 1.8, pentru procesul de clorurare a benzenului la monoclorbenzen. În astfel de reprezentări, diferitele etape ale procesului se reprezintă prin dreptunghiuri, iar

fluxurile de materiale prin benzi, având lăţimea proporţională cu masele de materiale din flux sau cu procentul lor.

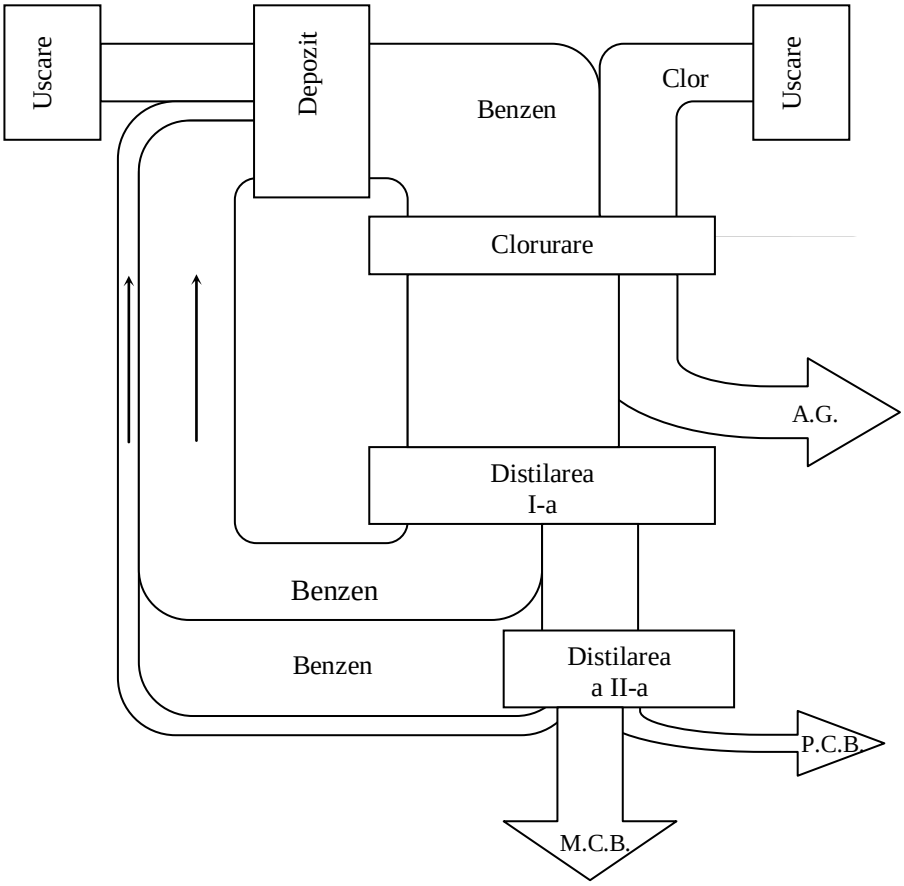


Fig. 1.8 Diagrama "Sankey" pentru procesul de clorurare a benzenului: A.G.- amestec gazos; M.C.B.- monoclorbenzen; P.C.B.- policlorbenzen

2. TEHNOLOGII ELECTROCHIMICE

2.1 Consideraţii generale

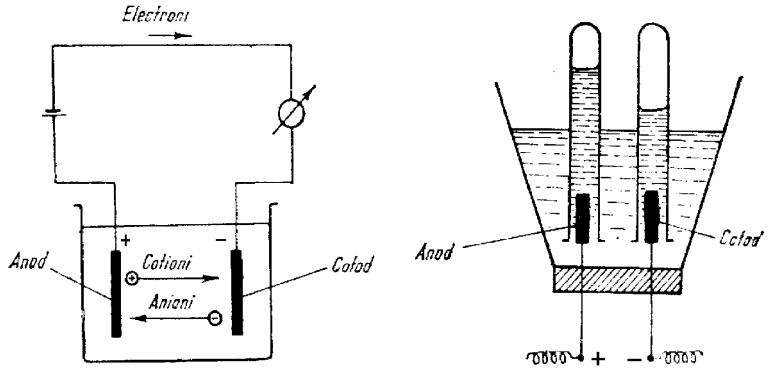
După cum se ştie deja substanţele se împart în rău conducătoare de electricitate sau *izolatori* şi bune conducătoare sau *conductori electrici* . La rândul lor, conductorii electrici sunt de două feluri: *conductori metalici* sau *electronici* şi *conductori ionici* sau *electroliţi*. Electroliţii, o vastă clasă de substanţe, cuprind sărurile, acizii şi bazele.

În electroliţi, curentul electric este transportat prin atomi sau grupe de atomi purtând sarcini electrice, numiţi *ioni* . Pentru a transporta curentul, ionii trebuie să se poată mişca liber, de aceea electroliţii sunt conductori electrici numai în soluţie sau în stare topită. În stare solidă cristalizată, electroliţii sunt rău conducători de electricitate. Un cristal de clorură de sodiu uscată, de exemplu, nu conduce curentul electric. De aceea prin cuvântul electrolit se înţelege de obicei soluţia sau topitura, bună conducătoare de electricitate, a unei substanţe.

Pentru a face posibilă trecerea curentului, se introduc în electrolit două piese de metal, numite *electrozi*, legate prin conductori metalici de polii unei surse de curent. Electrodul legat de polul negativ se numeşte *catod*, cel legat de polul pozitiv se numeşte *anod*.

Soluţiile sau topiturile electroliţilor conţin ioni pozitivi şi negativi, purtând fiecare una sau mai multe sarcini electrice. Numărul sarcinilor pozitive este egal cu al celor negative. De aceea electroliţii sunt neutri. *Ionii pozitivi* sau *cationii* sunt atraşi de catod, mişcându-se înspre acesta. *Ionii negativi* sau *anionii*, se îndreaptă spre anod. Rezultă de aici că, la trecerea unui curent printr-un electrolit are loc un transport de materie. Aceasta se manifestă printr-o modificare a concentraţiei soluţiei, în vecinătatea electrozilor, şi prin depunerea de substanţă la electrozi. Întregul **proces** se numeşte **electroliză** şde la *lio*, a desface sau dezlega, prin electricitate). *Dispozitivul experimental* folosit pentru efectuarea unei electrolize se numeşte *celulă electrolitică*, figura 2.1.

În cursul unei electrolize se depun aşadar substanţe la electrozi. Cationii care vin în contact cu catodul primesc de la acesta electroni iar anionii care vin în contact cu anodul cedează acestuia electroni.



a. b.

Fig. 2.1 Celulă electrolitică: a. schemă de principiu; b. celulă pentru culegerea gazelor formate la electrozi

Conducerea curentului electric prin metale se deosebește fundamental de conducerea curentului electric prin electroliți. În metale, o diferență de potențial aplicată E, oricât de slabă, provoacă trecerea unui curent a cărui intensitate I, este direct proporțională cu E și invers proporțională cu rezistența R, a conductorului șconform legii lui Ohm : (E = I ∗ R). În electroliți, când diferența de potențial aplicată este mică, nu trece curent sau trece numai un curent foarte slab ș*numit curent rezidual*). Când E atinge sau depășește o anumită valoare, numită *potențial de descompunere* $E_{desc.}$, curentul trece prin electrolit în conformitate cu legea lui Ohm, care în acest caz are deci forma:

$$E = I * R + E_{desc.} \qquad (2.1)$$

La tensiuni mari, se ajunge la *curenți de saturație* șun palier); aici viteza procesului nu este determinată de reacția de electrod, ci de difuzia ionilor din soluție spre electrozi.

Pornind de la E = 0 și mărind progresiv E se obține o curbă de tipul aceleia din figura 2.2. $E_{desc.}$ este diferența de potențial în volți la care începe să treacă curent în cantități apreciabile, deci la care începe electroliza. Din cauza curentului rezidual slab, $E_{desc.}$ nu poate fi determinat direct cu precizie, ci este evaluat prin extrapolare grafică, figura 2.2.

Pentru ca o electroliză să aibă loc trebuie să se aplice la electrozi (cu excepția unor cazuri speciale, pe care nu le vom discuta aici) o diferență de potențial mai mare decât cea prevăzută pe baza anumitor considerații teoretice. De exemplu, potențialele de descompunere a multor acizi şi baze în soluţie apoasă, la activităţi

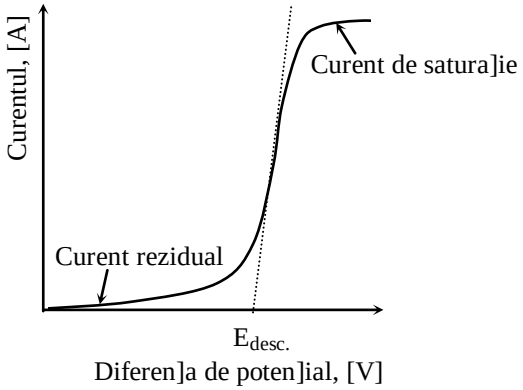


Fig. 2.2 Variația curentului cu tensiunea aplicată în procesul de electroliză

egale cu unitatea, cu electrozi de platină platinată sunt practic egale cu 1,7 volţi, tabelul 2.1.

Tabelul 2.1 *Potențiale de descompunere ale unor acizi și baze în soluție apoasă*

Acid	*Volți*	*Bază*	*Volți*
$HClO_4$	1,65	NaOH	1,69
H_2SO_4	1,67	KOH	1,67
HNO_3	1,69	NH_4OH	1,74
H_3PO_4	1,70	$N(CH_3)_4OH$	1,74

Dacă o soluție supusă electrolizei conține mai multe specii de cationi și se începe electroliza cu o diferență de potential joasă care se mărește progresiv, fiecare specie de ioni se descarcă atunci când este atins un anumit potențial, numit *potențial de descărcare* E_{desc}.

Așa de exemplu, dacă se electrolizează o soluție care conține ioni Zn^{2+} și Cu^{2+} și anionul SO_4^{2-}, fiecare din cationi se descarcă la catod șdând metale Zn, respectiv Cu) la un anumit potențial de descărcare $E_{desc.}$. Admițând că fiecare din cationi este la concentrație 1 molară ($a \cong 1$, deci $E = E°$, adică potențialul de oxidare standard, Anexa 3) se vor descărca întîi ionii Cu^{2+} și, după ce nu mai există ioni Cu^{2+} în soluție, va începe descărcarea ionilor Zn^{2+} la un potențial cu 1,1V mai înalt ($\Delta E°_{desc.} = E°_{Zn} - E°_{Cu} = 0,76 + 0,34 = 1,1V$). *La catod se descarcă întâi cationii cu potențiale de oxidare mai joase* șmai negative sau mai puțin pozitive, cationii înscriși sub hidrogen în Anexa 3). Invers, *la anod se descarcă întâi anionii cu*

potențialele de oxidare mai înalte (mai puțin negative, înscrișI deasupra hidrogenului în Anexa 3). Din *motive practice* am folosit potenţialele de oxidare şi nu cele de reducere recomandate de IUPAC.

Cationii proveniți din Zn, Cd, Hg, Cu, Ag și alți câțiva , precum și anionii Cl^-, Br^-, I^-, împreună cu elementele respective, formează *electrozi reversibili, nepolarizabili*, spre deosebire de alți electrozi care sunt *ireversibili și polarizabili*.

Așadar, transportul curentului de către ioni şi descărcarea ionilor la electrozi sunt două procese independente. În timp ce la transportul curentului contribuie toți ionii prezenți șproporțional cu mobilitățile lor, adică raportul dintre vitezele de migrare spre electrozi, în cm/s şi intensitatea câmpului, în A), ionii se descarcă la electrozi în ordinea descrescândă a potențialelor de electrod respective.

2.2 Electroliza în soluție apoasă

Din soluție apoasă, la electroliză se poate obține la electrozi :

a) Oxigen șclor) și hidrogen. La electroliza apei, a acizilor (de exemplu H_2SO_4 sau HCl) sau bazelor șde exemplu NaOH) în soluție apoasă diluată se degajă la catod H_2 și la anod O_2 șsau clor). Reacția este utilizată uneori pentru producere de hidrogen pe scară mică.

- *Electroliza apei*. Apa pură conduce rău curentul electric. Din faptul că totuși apa are o conductibilitate foarte mică ($4 * 10^{-8}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$) rezultă că apa conține ioni de hidrogen șmai exact de hidroniu) și ioni hidroxil, proveniți dintr-o disociație electrolitică:

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + HO^- \qquad (2.2)$$

Echilibrul acestei reacții este mult deplasat spre stânga. Activitățile ionilor H^+ și HO^- sunt foarte mici, dar nu neglijabile. După cum se știe, activitățile (care, la aceste concentrații mici, pot fi considerate egale cu concentrațiile) ionilor H^+ și HO^- sunt a = 10^{-7} și egale între ele. Reacțiile la electrozi sunt :

$$\text{La catod :}\quad H^+ + 1e^- \rightarrow H^\circ \quad \text{ș } 2H^\circ \rightarrow H_2) \qquad (2.3)$$

$$\text{La anod :}\quad HO^- - 1e^- \rightarrow OH^\circ \text{ ș} 2OH^\circ \rightarrow \tfrac{1}{2}\, O_2 + H_2O) \qquad (2.4)$$

$$H^+ + HO^- \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2 \qquad (2.5)$$

Tensiunea de descompunere a apei are valoare aproape constantă, de 1,7 V, în care este inclusă o supratensiune de cca. 0,5 V.

• *Electroliza H_2SO_4*. Unii anioni, cum sunt SO_4^{2-} şi NO_3^-, deşi iau parte la transportul curentului, nu se descarcă la anod; în locul acestor anioni se descarcă anionul HO^- al apei şi se degajă oxigen O_2. Acest proces se petrece de exemplu la electroliza unei soluţii de acid sulfuric diluat în apă. Ionul H^+ al apei, rămas în soluţie formează cu ionul SO_4^{2-}, acid sulfuric, H_2SO_4 ş în parte ionizat):

La electrozi reacţionează deci numai ionii apei, după reacţiile (2.3) şi (2.4). Cantitatea de acid sulfuric în soluţie rămâne neschimbată, deoarece ionul H^+ al apei rămas în soluţie formează cu ionul SO_4^{2-}, acid sulfuric, H_2SO_4 şîn parte ionizat).

• *Electroliza HCl*. La electroliza unei soluţii concentrate de acid clorhidric şcu electrozi de platină) se obţine hidrogen şi clor, după reacţiile :

$$\text{La catod :} \quad H^+ + 1e^- \rightarrow H^\circ \quad (2H^\circ \rightarrow H_2) \qquad (2.6)$$

$$\text{La anod :} \quad Cl^- - 1e^- \rightarrow Cl^\circ \quad (2\,Cl^\circ \rightarrow Cl_2) \qquad (2.7)$$

$$H^+ + Cl^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,H_2 + \tfrac{1}{2}\,Cl_2 \qquad (2.8)$$

b) Clor şi metale (hidrogen). La electroliza unor soluţii apoase de cloruri cu c*atod de oţel, platină* etc., *anod de cărbune*, care nu reacţionează cu produşii electrolizei se degajă, la anod Cl_2, iar la catod se depune un metal (sau se degajă hidrogen în funcţie de tensiunea de descărcare a ionilor de hidrogen faţă de cea a metalului). Ionii hidroxil rămân în soluţie.

• *Electroliza $CuCl_2$* . Clorura de cupru (II) $CuCl_2$, compusă din ionii Cu^{2+} şi Cl^-, la electroliză prezintă următoarele reacţii la electrozi :

$$\text{La catod} \quad : \quad Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu^\circ \qquad (2.9)$$

$$\text{La anod} \quad : \quad 2Cl^- - 2\,e^- \rightarrow 2Cl^\circ \quad (2Cl^\circ \rightarrow Cl_2) \qquad (2.10)$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Cu^\circ + Cl_2 \qquad (2.11)$$

Cuprul metalic se depune pe catod, în timp ce clorul gazos se degajă la anod (iar în parte rămâne dizolvat în apă).

• *Electroliza NaCl*. Dacă se electrolizează clorură de sodiu NaCl, în soluţia compusă din ioni de Na^+ şi Cl^- transportul electricităţii se face prin ionii Na^+ şi Cl^- ; *la anod* se descarcă ionii Cl^- şi *se degajă Cl_2* conform formulării de mai sus; *la catod* nu se descarcă însă ionii Na^+, ci ionii H^+ ai apei şdeoarece tensiunea de descărcare a ionilor de hidrogen este mai mică decât cea de descărcare a ionilor de Na^+) şi deci *se degajă H_2*. În soluţie rămân ioni HO^- ai apei, care formează

împreună cu ionii Na^+, dirijați de curentul electric, hidroxid de sodiu NaOH. Reacțiile la electrozi sunt identice cu (2.6), respectivă (2.7).

Electroliza soluției apoase de NaCl are o deosebită importanță tehnică, pentru fabricarea hidroxidului de sodiu și a clorului. Să admitem că se lucrează cu o soluție *6 m* de NaCl. Soluția aceasta fiind neutră, admitem că activitățile ionilor H_3O^+ și HO^- și deci și potențialele de descărcare sunt aceleași ca în apă pură ($a = c = 10^{-7}$). Potențialul de descărcare al sodiului, ținând cont de potențialul de oxidare standard $E^o_{Na^+} = 2{,}71$ V şi de formula lui Nernst:

$$E = E^o - \frac{0{,}059}{z} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}} \qquad (2.12)$$

se obține

$$E_{Na} = 2{,}71 - 0{,}059 * \log 6 = 2{,}66 \text{ V} \qquad (2.12')$$

Potențialul de descărcare al hidrogenului în apă pură, ținând cont de potențialul de oxidare standard , $E^o_{H_2} = 0{,}0$ V șconform tabelului din anexa 2), este:

$$E_{H_2} = 0 - 0{,}059 * \log 10^{-7} = 0{,}41 \text{ V} \qquad (2.13)$$

Potențialul de oxidare standard al clorului, conform tabelului din anexa 2, este $E^o_{Cl_2} = -1{,}36$ V, iar la concentrația șactivitatea) *6m* se va obține:

$$E_{Cl_2} = -1{,}36 + 0{,}059 * \log 6 = -1{,}31 \text{ V} \qquad (2.14)$$

Clorul, la anodul metalic șîn cazul acesta de cărbune), nu are supra-tensiune; *hidrogenul*, la catodul de fier, are o supratensiune de 0,2 V. Potențialul de descompunere al soluției pentru formarea de hidrogen la polul negativ și de clor la polul pozitiv este de:

$$E_{desc.} = 0{,}41 + 0{,}2 - ş - 1{,}36) = 1{,}97 \text{ V} \qquad (2.15)$$

în timp ce acest potențial ar fi de 2,66 V dacă la polul negativ s-ar depune sodiu metalic. Potențialul de descompunere al acestei soluții, pentru dezvoltare de hidrogen și oxigen, este 1,7 + 0,4 = 2,1 V, numai puțin mai mare decât pentru producerea de clor. De aceea, clorul industrial șprodus în celule cu diafragmă) conține întotdeauna și puțin oxigen. În practică se utilizează diferențe de potențial mai mari (3,5 – 5 V), o mare parte din tensiune pierzându-se sub formă de căldură la trecerea prin electrolit, la învingerea rezistenței diafragmei și în alte procese secundare.

Dacă se folosește *catod* din *mercur*, la electroliza clorurii de sodiu, ionii de Na^+ se descarcă pe mercur șdeoarece față de mercur tensiunea de descărcare a

ionilor de Na^+ este mai mică decât a ionilor de hidrogen) . Sodiul astfel separat de dizolvă în mercur, formând amalgam de sodiu $NaHg_n$ lichid. Reacția de la anod este aceeași cu reacția (2.7).

La electroliza soluției apoase de clorură de sodiu trebuie evitat contactul clorului șrezultat la anod) cu hidroxidul de sodiu (rezultat la catod), deoarece aceste substanțe pot reacționa între ele:

$$2\ NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O \quad \text{(la rece, cca. 25°C)} \qquad (2.16)$$

$$6\ NaOH + 3Cl_2 = 5\ NaCl + NaClO_3 + 3H_2O \text{ (la cald, cca 70°C)} \qquad (2.17)$$

În acest scop sunt folosite ***celule de electroliză*** (electrolizoare) cu diafragmă, cu clopot sau cu catod de mercur.

∗ În celula de electroliză *cu diafragmă*, figura 2.3, spațiul anodic este separat de spațiul catodic printr-o diafragmă 4, verticală, din țesătură de azbest șsau din plăci poroase de ciment, porțelan etc.), care împiedică difuziunea gazelor și a soluțiilor, dar permite trecerea ionilor ce asigură transportul curentului electric. *Celula* 1 de electroliză este construită din *oțel*. *Catodul* 2 este confecționat din bară sau sită de *fier*, *cupru* etc., iar *anodul* 3 este din bare de *grafit* sau din *magnetită* topită. În spațiul anodic intră soluție de NaCl și din spațiul catodic se scurge amestecul soluțiilor de NaOH și NaCl, care conține circa 8% NaOH.

∗ În celula de electroliză *cu clopot*, figura 2.4, spațiul anodic este separat de spațiul catodic printr-un clopot 4, de sticlă sau din material ceramic. *Anodul* 3

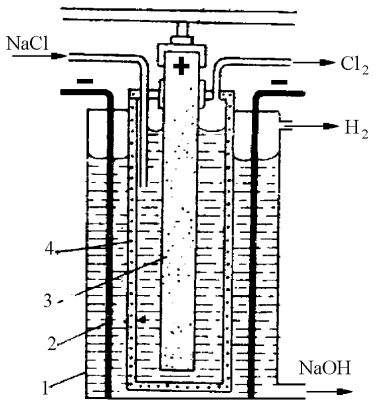


Fig. 2.3 Celulă de electroliză cu diafragmă: 1 – celulă; 2 – catod; 3 – anod; 4 – diafragmă; (după H. Remy)

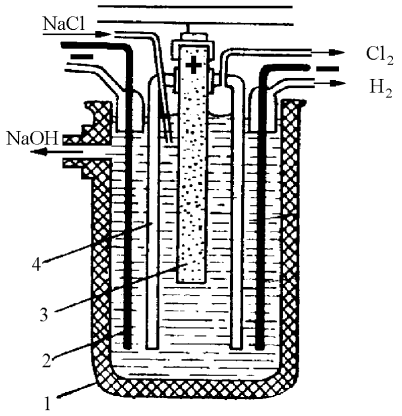


Fig. 2.4 Celulă de electroliză cu clopot: 1 – celulă; 2 – catod; 3 – anod; 4 – clopot; (după H. Remy)

este din *grafit* și *catodul* din tablă de *fier*. În procedeul în care se folosește celulă de electroliză cu diafragmă sau cu clopot se obține hidroxid de sodiu impurificat cu clorură de sodiu și clor gazos aproape pur.

∗ Celula de electroliză cu *catod* de *mercur* (de tip Solvay), figura 2.5, este construită din beton special. *Anodul* 3 este din *bare de grafit*, iar catodul 2, din mercur care se deplasează în strat de 2mm cu viteză de 1m/min. pe fundul înclinat al cuvei. Amalgamul de sodiu lichid șformat prin dizolvarea în mercur a sodiului metalic

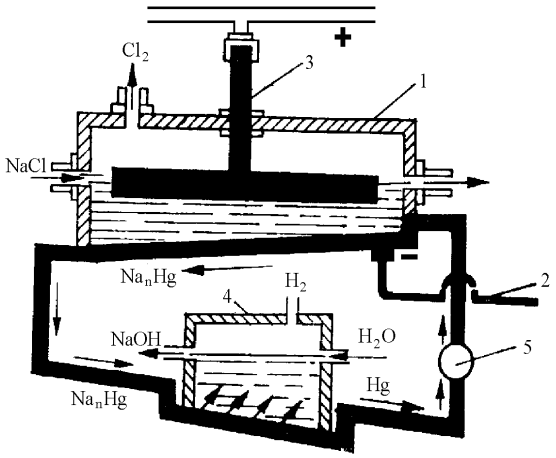


Fig. 2.5 Celula de electroliză cu catod de mercur și cu dezamalgator: 1 - celula; 2 - catod; 3 - anod; 4 - dezamalgator; 5 - pompă șdupă E. Beral }i M. Zapan)

(separat la catod) se scurge din celula de electroliză 1, într-o cuvă 4, din fier (denumită dezamalgator sau pilă) așezată mai jos și în paralel cu celula electrolitică. În dezamalgator (fierul fiind în contact cu amalgamul în prezența electrolitului) se formează o pilă electrică în care fierul este polul pozitiv și amalgamul cel negativ:

$$NaHg_n + HOH = NaOH + ½\ H_2 + {}_nHg \qquad (2.18)$$

Mercurul scurs din cuva de fier este reintrodus în celula de electroliză cu o pompă 5, intrând din nou în circuitul de producție.

Soluția de hidroxid de sodiu, obținută prin acest procedeu, are concentrația de 25% NaOH și nu conține clorură de sodiu.

Pentru obținerea *industrială* a hidroxidului de sodiu, prin acest procedeu, se folosesc instalații cu multe celule de electroliză, schema procesului tehnologic de electroliză, este prezentată în figura 2.6. Saramura purificată în prealabil este preîncălzită la 60–75°C şi distribuită cu un debit constant la fiecare electrolizor în parte. Debitul se stabileşte în funcţie de sarcină şi concentraţia saramurii la intrarea,

respectiv ieşirea din electrolizor. În general, ea este de 1 l/min., la 1000A şi un conţinut de 0,1% Na în amalgam.

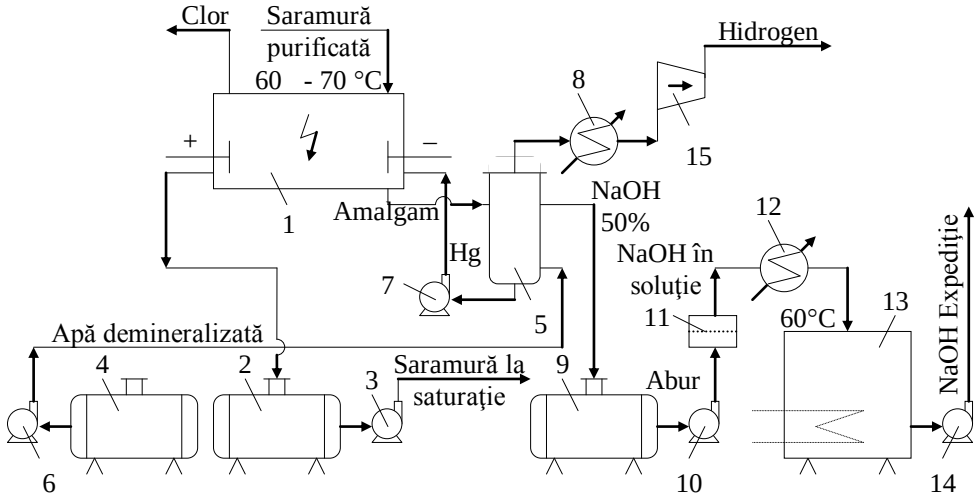


Fig. 2.6 Schema tehnologică de preparare a hidroxidului de sodiu (NaOH)

Saramura este introdusă în electrolizorul 1 prin intermediul unui dispozitiv de distribuţie uniformă şi liniştire pe toată lăţimea. Saramura curge în echicurent cu mercurul, care la intrare este forţat să treacă printr-o închidere hidraulică. Mercurul se distribuie pe toată lăţimea fundului electrolizorului în strat uniform de 3–4 mm. Electrolizorul este înclinat în direcţia de curgere a mercurului. Saramura părăseşte electrolizorul printr-un racord care serveşte drept preaplin şi ajunge în rezervorul de saramură epuizată 2. De aici, cu ajutorul pompei 3, este trimisă la saturare. Clorul, la electrolizoarele orizontale, iese printr-o conductă verticală, amplasată pe capacul acestora părăsind aparatul odată cu saramura, fiind separat de acesta prin intermediul unor separatoare, montate pe fiecare linie de colectare a saramurii.

În electrolizor, este menţinută o depresiune de 5 mm H_2O cu scopul de a evita pătrunderea aerului fals, care ar dilua clorul.

Sub acţiunea curentului electric, ionii proveniţi prin disocierea electrolitică a NaCl se descarcă pe electrozi. Astfel, ionul Cl^- se descarcă pe anodul din grafit, formând clor gazos, iar ionul Na^+ pe catodul de mercur, formând amalgamul de sodiu, cu un conţinut de 0,15–0,25% Na. Acesta este trecut în dezamalgamatorul 5, unde se introduce apă demineralizată din rezervorul 4, cu ajutorul pompei 6. În dezamalgamatorul 5 sunt granule de grafit şsau dezamalgamatorul este confecţionat din Fe şi este aşezat sub electrolizor, care asigură un contact intim între reactanţi. În

prezenţa apei demineralizate la 80–100°C, amalgamul se descompune, formând leşie de sodă caustică şi hidrogen, regenerându-se mercurul care se recirculă în electrolizor cu ajutorul pompei 7.

Descompunerea amalgamului este un proces electrochimic în care amalgamul constituie anodul. Sodiul, cedând electronul, trece din amalgam în soluţie, sub formă de Na^+. Catodul este format din grafit sau Fe. Aici se descarcă ionii de hidrogen. Electrolitul este soluţia de sodă caustică. Procesul de descompunere al amalgamului de sodiu este exoterm, degajându-se o cantitate de căldură de aproximativ 20 kcal/mol. NaOH. Temperatura de 80–100°C este suficientă pentru a produce sodă caustică de 50%. Pentru a rezulta sodă caustică de 70%, este necesară menţinerea temperaturii la o valoare mai ridicată 100–110°C.

La temperatura din dezamalgamator, hidrogenul antrenează cantităţi apreciabile de mercur (la 80°C, 11,91 g/kg H_2; la 90°C, 21,27 g/kg H_2). Reţinerea mercurului antrenat se realizează în răcitorul de hidrogen 8. Mercurul recuperat se reintroduce în electrolizor.

Cantitatea de apă demineralizată se dozează în rezervorul 4, astfel încât să se obţină leşii cu conţinut de 50% NaOH. Pentru o astfel de leşie sunt necesari aproximativ 2 l/oră apă la o sarcină de 1000A.

Obţinerea leşiilor de 70% NaOH este neeconomică, din cauza consumului suplimentar de energie termică necesar menţinerii la o anumită temperatură a aparatelor, pompelor, conductelor şi rezervoarelor de leşie.

Soluţia de sodă caustică este colectată în rezervorul tampon 9, de unde este trecută prin filtrul 11 cu ajutorul pompei 10. Pentru a evita corodarea accentuată a instalaţiei, leşia este trecută prin răcitorul 12, unde i se reduce temperatura la 60°C. După răcire, soluţia de sodă caustică este depozitată în rezervorul 13 încălzit cu abur, pentru a împiedica solidificarea sodei caustice. Cu ajutorul pompei 14 leşia este încărcată în cisterne.

În exploatarea normală a instalaţiei este necesar să se respecte parametrii de funcţionare privind debitul, temperatura şi calitatea saramurii la intrarea şi ieşirea din electrolizor, debitul de mercur şi concentraţia în sodiu a amalgamului, concentraţia clorului şi conţinutul în hidrogen, concentraţia leşiei de sodă caustică. Se măsoară zilnic tensiunea pe electrolizor şi atunci când se constată depăşirea optimului se trece la reglarea distanţei dintre electrozi. În funcţie de consumul de energie electrică şi de costul schimbării anozilor se stabileşte durata de exploatare a acestora. Ea este în medie de 9–10 luni şi depinde de calitatea anozilor şi de condiţiile de exploatare.

In instalaţiile de electroliză cu catod de mercur se produc explozii datorate mai multor cauze:

- ridicarea rapidă a sarcinii de curent la pornire produce degajări mai intense de hidrogen;

- descompunerea incompletă a amalgamului în dezamalgamator, datorită prezenţei sărurilor de calciu şi de magneziu pe grafit;
- concentraţia scăzută de saramură poate produce descompunerea unor cantităţi mici de apă;
- conţinutul de impurităţi care diminuează supratensiunea hidrogenului pe mercur;
- descompuneri de sare cristalizată pe suprafaţa catodului;
- utilizarea anozilor de calitate inferioară.

De obicei, exploziile nu sunt atât de violente încât să distrugă instalaţiile sau să accidenteze operatorii.

c) Metale. Din soluție apoasă se pot obține, prin electroliză, numai metalele care urmează după hidrogen în seria potențialelor de oxidare standard (tabelul din anexa 3), iar dintre metalele care preced hidrogenul numai acelea care au o supratensiune mare, de ex. Pb, Ni, Cd, Zn.

- Metalele cu potențiale de oxidare pozitive, mari, cum sunt metalele alcaline și alcalino-pământoase, se pot obține prin electroliză din soluții conținând ionii lor, folosind drept catod mercur, un metal caracterizat printr-o supratensiune foarte mare. Tensiunea de descărcare a acestor metale pe mercur este mai mică decât cea a ionilor de hidrogen. Aseasta permite dizolvarea metalelor în mercur și formarea de amalgam lichid, care nu reacționează decât încet cu apa (vezi 2.2 b).
- Dacă anodul este compus dintr-un metal care ionizează ușor, adică pierde ușor electroni, atomii anodului se transformă în ioni, anodul se dizolvă. Astfel dacă se electrolizează azotat de argint, $AgNO_3$, cu un anod de argint, reacțiile care au loc sunt următoarele:

$$\text{La catod}: \quad Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^\circ \qquad (2.19)$$

$$\text{La anod} \quad : \quad Ag^\circ - 1e^- \rightarrow Ag^+ \qquad (2.20)$$

Deci, la catod se depune argint, iar la anod se dizolvă argint. Cantitatea de $AgNO_3$ din soluție nu variază. Ionul NO_3^-, deși ia parte la transportul curentului, nu reacționează la electrozi. Dacă se electrolizează $AgNO_3$ cu un anod de platină, la catod se depune argint, în timp ce la anod se degajă oxigen, întocmai ca la electroliza acidului sulfuric diluat. În acest caz, cantitatea de ioni Ag^+ din soluție scade; la sfârșitul electrolizei soluția nu mai conține ioni Ag^+, iar ionul NO_3^- rămâne în soluție ca HNO_3.

- Dacă anodul este un metal care ionizează ușor, dar este impur, atunci se poate utiliza la *rafinarea* electrolitică a metalelor sau la *galvanizare*. Pentru purificarea cuprului se folosește drept *anod*, *cupru impur*, de puritate 98–99%, obținut prin procedee metalurgice. *Catodul* este compus dintr-o foaie de *cupru pur*.

Drept electrolit servește o soluție de $CuSO_4$. Metalele cu potențiale de oxidare relativ mari, cum sunt Fe, Ni și Zn, rămân în soluție, iar cele cu potențiale de oxidare mici, Ag și Au șprecum și CuO și CuS), se depun sub forma unui noroi, pe fundul băii de electroliză. Cuprul rafinat electrolitic conduce curentul electric mult mai bine decât cuprul impur și este singurul metal folosit în electrotehnică.

Pentru a le feri de coroziune, multe metale cu potențiale de oxidare mari șfier sau aliaje ca alama) se acoperă pe cale electrolitică prin *galvanizare* cu metale având potențiale mai joase sau înclinând spre pasivitate, ca la fier. Pentru *nichelare* se folosește drept electrolit o soluție de sulfat de nichel, conținând sulfat de amoniu, sulfat de magneziu și acid boric. *Cromarea* se face într-o soluție acidulată de acid cromic.

2.3 Electroliza electroliților topiți

Metalele cu potențiale de oxidare pozitive mari, cum sunt acelea din grupele I*a*, II*a*, III*a*, se obțin cel mai ușor prin electroliza unor combinații topite ale lor.

Sodiul și potasiul au fost obținute, prima oară (Davy, 1807), prin electroliza hidroxizilor respectivi, în stare topită, cu electrozi de platină.

- Electroliza *hidroxidului de sodiu NaOH*, *topit*, la 320°C are loc cu depunere la catod de sodiu metalic și degajare de hidrogen, iar la anod cu degajare de oxigen. Schema după care are loc electroliza hidroxidului de sodiu topit este următoarea:

$$2\ NaOH \rightarrow 2\ Na^+ + 2\ OH^- \qquad (2.21)$$

$$\text{La catod}: \quad 2\ Na^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Na \qquad (2.22)$$

$$\text{La anod}: \quad 2\ OH^- - 2\ e^- \rightarrow 1/2\ O_2 + H_2O \qquad (2.23)$$

Cea mai mare parte din apa formată la anod se evaporă și restul se descompune prin electroliză în hidrogen la catod și oxigen la anod, conform reacțiilor (2.3) și (2.4).

Celula de electroliză prezentată în figura 2.7 este un vas de fier. *Catodul* 2 este din *cărbune* sau *fier*, iar *anodul* 3, un cilindru de *nichel* sau *fier*. Spațiul catodic este separat de spațiul anodic printr-o sită (plasă metalică) de oțel în formă cilindrică, terminată la partea superioară printr-un cilindru de fier sau de nichel 4, în care se colectează sodiu metalic. Sita metalică împiedică pătrunderea sodiului în spațiul anodic. Celula de electroliză este plasată într-un cuptor 5, cu ajutorul căruia electrolitul este adus la temperatura de peste 320°C necesară procesului de electroliză.

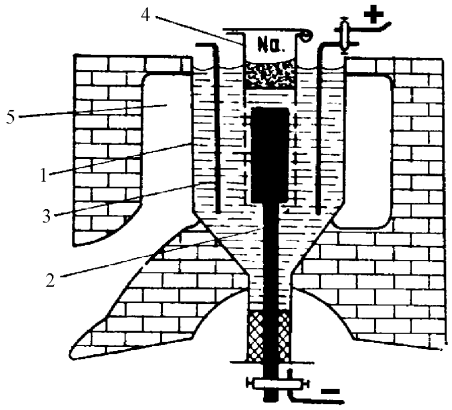


Fig. 2.7 Celula pentru electroliza hidroxidului de sodiu topit: 1 - celulă; 2 - catod; 3 - anod; 4 - cilindru pentru colectarea sodiului; 5 - cuptor (după H. Remy)

Sodiul metalic se mai poate obține prin electroliza topiturii de NaOH cu adaos de 4 – 6% NaCl, la temperatura de 325°C, în același tip de instalație însă cu catod de cupru, anod de nichel și sită de oțel.

Colectarea sodiului se face în absența aerului, pentru a se evita reacția sodiului topit cu oxigenul și formarea amestecului de oxizi Na_2O_2 și Na_2O. După acest procedeu se obține în prezent cea mai mare cantitate de sodiu metalic.

• Electroliza *clorurii de sodiu NaCl, topite* la 801°C (sau le 600°C când se adaugă $CaCl_2$), are loc la catod cu depunere de sodiu metalic și la anod cu degajare de clor. Schema după care are loc electroliza este următoarea :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \quad (2.24)$$

La catod : $Na^+ + 1e^- \rightarrow Na^\circ$ (2.25)

La anod : $Cl^- - 1e^- \rightarrow 1/2\ Cl_2^\circ$ (2.26)

Celula de electroliză prezentată în figura 2.8 este un vas de oțel căptușit cu cărămizi refractare. *Anodul* 3 este din *grafit* artificial, iar *catodul* 2 din *oțel* sub formă de cilindru. Deasupra anodului este montat un clopot 5 de oțel pentru culegerea clorului. Catodul este înconjurat cu o plasă metalică șsită) și sodiul metalic separat în spațiul catodic inelar trece într-un colector 4.

Obținerea sodiului metalic după acest procedeu nu este preferată, deoarece la temperatura foarte ridicată a electrolitului o bună parte din sodiu se pierde prin

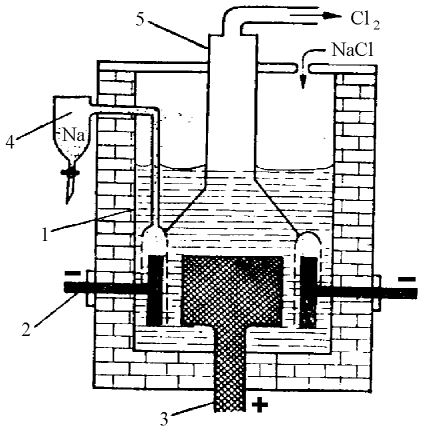


Fig. 2.8 Celulă pentru electroliza clorurii de sodiu topite: 1 - celulă; 2 - catod; 3 – anod; 4 – colector pentru sodiu; 5 – clopot.

volatilizare și aparatura se corodează relativ repede. și în acest caz, colectarea sodiului se face în absența aerului pentru a se evita oxidarea sodiului.

Procedeul industrial pentru fabricarea sodiului metalic constă în electroliza unui amestec de NaCl și $CaCl_2$ (care se topește la 600°C, în timp ce NaCl are temperatura de topire 801°C). În mod asemănător se obține potasiu, prin electroliza unui amestec de KCl și KF și calciu din $CaCl_2$ și CaF_2. Clorura de beriliu, datorită structurii ei covalente , are o conductibilitate electrică foarte joasă. Beriliul metalic se obține prin electroliza unei soluții de NaCl în $BeCl_2$ sau prin electroliza sării sale complexe, $Na[BeF_3$ț.

Aluminiul nu poate fi obținut prin electroliza clorurii sale, deoarece aceasta nu conduce curentul electric, fiind compusă în stare topită, din molecule Al_2Cl_6. Nici oxidul de aluminiu pur nu poate fi electrolizat, fiindcă are o temperatură de topire prea înaltă (2050°C).

Procedeul industrial pentru fabricarea aluminiului constă în electroliza, cu electrozi de cărbune, a unei soluţii de topitură de oxid de aluminiu Al_2O_3, în criolită $Na_3[AlF_6$ț, topită. Topitura este menţinută la cca. 1000°C, prin căldura dezvoltată de trecerea curentului electric.

Mecanismul reacției este următorul. În stare topită, criolita se comportă ca un amestec de NaF și AlF_3. Numai NaF suferă electroliză, dând Na și F_2. Sodiul format reacționează cu AlF_3 dând Al și regenerând NaF; fluorul format reacțio-nează cu Al_2O_3 dând AlF_3 și O_2. În modul acesta se menține concentrația în criolită șaproape) constantă. Oxigenul degajat reacționează cu electrodul de cărbune dând CO, care arde la CO_2.

Celula de electroliză, figura 2.9, este o cadă 7 (cuvă, carcasă metalică, rezervor) de oțel de formă paralelipipedică, prevăzută în interior cu izolație termică 6 , cu căptușeala din cărămizi refractare și cu blocuri șplăci) de cărbune șgrafit) sau de carborund. Electrolizorul are ca dimensiuni exterioare 4,5 – 5,5 m lungime, 3 m lățime și ca dimensiuni interioare ale spațiului de lucru lungime de 3,7 – 4,4 m, lățimea 2,2 – 2,4 m și adâncimea de 380 – 450 mm și folosește sursă de curent de 30 – 40 kA. Electrolizoarele moderne au capacitate mare și folosesc surse de curent electric de intensitate 60 – 100 kA și 4 – 5 V.

În interior electrolizorul este căptușit cu blocuri de cărbune, deoarece fluorurile topite la temperatură ridicată ar descompune materialele conținute în căptușeala electrolizorului. *Blocurile de cărbune* de la baza electrolizorului împreună cu aluminiul obținut în stare topită servesc drept *catod* 2 și *anodul* 1 este format din *12 - 14 bare* aproape cubice de *cărbuni negrafitizați* suspendați șcare pot fi coborâți pe măsură ce se consumă oxidându-se la CO_2 și CO).

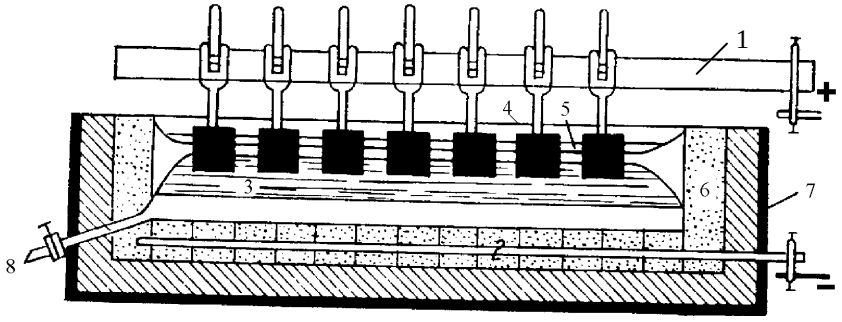


Fig. 2.9 Schema electrolizorului pentru obținerea aluminiului din Al_2O_3 topit în criolit: 1 – anod din bare de cărbune; 2 – catod din blocuri de cărbune }i aluminiu metalic topit; 3 – Al_2O_3 topit în criolit; 4 – electrolit solid; 5 crustă; 6 – izolație termică din cărămidă refractară; 7 – carcasă metalică; 8 – canal pentru scurgerea aluminiului topit

În electrolizor la început se introduce criolitul și fluorură de calciu și după topirea acestora (datorită căldurii produse la trecerea curentului electric) se adaugă Al_2O_3 pur (sau bauxită purificată).

Pentru procesele electrolitice, după care la catod rezultă aluminiu metalic şi la anod oxigen prin electroliza topiturii de criolit-alumină, care conţine ionii Al^{3+}, Na^{+}, $[AlF_6ț^{3-}$, F^{-}, O^{2-} se consideră că se descompune electrolitic, iniţial alumina, fluorura de aluminiu, fluorura de sodiu sau protoxidul de sodiu, după mai multe *ipoteze*, și anume:

- Deoarece alumina are cea mai scăzută tensiune de descompunere dintre componenţii topiturii de criolit-alumină, se consideră că alumina (disociată în ionii

Al^{3+} şi O^{2-}) se descompune iniţial la electroliza topiturii de criolit-alumină, după schema:

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3O^{2-} \quad (2.27)$$

La catod : $2\,Al^{3+} + 6\,e^- \rightarrow 2Al$ (2.28)

La anod : $3\,O^{2-} - 6\,e^- \rightarrow 3/2\,O_2$ (2.29)

• Considerând că alumina şi criolitul disociază după ecuaţiile:

$$Al_2O_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + AlO_3^{3-} \quad ; \quad Na_3[AlF_6ţ \rightleftharpoons 3\,Na^+ + [AlF_6ţ^{3-} \quad (2.30)$$

la catod aluminiu cu electropozitivitate mai scăzută şi la anod AlO_3^{3-} mai negativ se descarcă după sistemele oxido-reducătoare:

La catod: $2\,Al^{3+} + 6\,e^- \rightarrow 2Al$ (2.31)

La anod: $AlO_3^{3-} - 6\,e^- \rightarrow 3/2\,O_2 + Al_2O_3$ (2.32)

Dacă se admite că fluorura de aluminiu se descompune iniţial la electroliza topiturii de criolit-alumină, procesele electrolitice au loc după schema:

$$Na_3[AlF_6ţ \rightleftharpoons AlF_3 + 3\,NaF \quad ; \quad AlF_3 \rightarrow Al^{3+} + 3F^- \quad (2.33)$$

La catod: $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ (2.34)

La anod: $3F^- - 3e^- \rightarrow 3/2\,F_2$ (2.35)

$Al_2O_3 + 3\,F_2 = 3/2\,O_2 + 2\,AlF_3$ şse degajă oxigen şi se acumulează AlF_3).

• Dacă se admite că fluorura de sodiu se descompune iniţial la electroliza topiturii de criolit-alumină, procesele electrolitice decurg după schema:

$$Na_3[AlF_6ţ \rightleftharpoons 3\,NaF + AlF_3 \; ; \quad NaF \rightarrow Na^+ + F^- \quad (2.36)$$

La catod: $6\,Na^+ + 2\,AlF_3 + 6\,e^- \rightarrow 2\,Al + 6\,NaF$ (se depune aluminiu şi se acumulează NaF) (2.37)

La anod: $6F^- + Al_2O_3 - 6\,e^- \rightarrow 3/2\,O_2 + 2AlF_3$ (se degajă oxigen şi se acumulează $2AlF_3$) (2.38)

• Ca variantă la descompunerea iniţială a fluorurii de sodiu în electroliza topiturii de criolit-alumină s-a presupus că la catod se depune aluminiu şi se acumulează Na_2O şi la anod se degajă oxigen şi se acumulează AlF_3 după următoarele procese:

La catod: $6Na^+ + 6\ e^- \rightarrow 6Na$; $6\ Na + Al_2O_3 = 2\ Al + 3\ Na_2O$ (2.39)

La anod: $6F^- - 6e^- \rightarrow 3F_2$; $3\ F_2 + Al_2O_3 = 3/2\ O_2 + 2\ AlF_3$ (2.40)

Prin amestecarea topiturii se regenerează electrolitul:

$$2\ AlF_3 + 3Na_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ NaF \qquad (2.41)$$

• Presupunând că iniţial se descompune electrolitic Na_2O format în topitura criolit-alumină ș după reacţia reversibilă de mai sus), procesele electrolitice sunt următoarele:

$$3Na_2O \rightarrow 6\ Na^+ + 3O^{2-} \qquad (2.42)$$

La catod: $6\ Na^+ + 2\ AlF_3 + 6\ e^- \rightarrow 2\ Al + 6\ NaF$ (se depune aluminiu ș i se acumulează NaF) (2.43)

La anod: $3\ O^{2-} - 6\ e^- = 3/2\ O_2$ (se degajă oxigen) (2.44)

Prin *combinarea oxigenului* rezultat la anozi cu anozii din bare de cărbune negrafitizat se formează CO_2 şi CO. Datorită reacţiei dintre oxigen şi cărbunele anozilor, în acest procedeu există un consum mare de electrozi, care trebuie să fie mereu înlocuiţi. Fluorul elementar rezultat în cantitate mică la anozi reacţionează pe de o parte cu cărbunele anozilor formând CF_4 volatilă, pe de altă parte descompune Al_2O_3 cu formare de AlF_3 şi degajare de oxigen.

Când electrolitul devine sărac în alumină Al_2O_3 ș conţinând 1 – 2 % Al_2O_3), în stratul din imediata vecinătate a anodului, care este bogat în AlF_3, începe efectul anodic ş adică la suprafaţa anozilor sar scântei luminoase - formate din arcuri electrice) care dispare la adăugare de alumină.

La obţinerea electrolitică, aluminiul metalic se evacuează periodic, prin conducta 8, de pe vatra electrolizorului într-o oală de circa 5 tone, se schimbă sau se înădesc cărbunii anodului, se alimentează electrolizorul cu alumină Al_2O_3 şi se corectează compoziţia electrolitului pentru ca *raportul* dintre *NaF şi AlF_3* să rămână *3 : 1*. Evacuarea aluminiului din electrolizor nu se face complet, ci se lasă un strat subţire care să protejeze de distrugere vatra şi să formeze suprafaţă netedă catodului.

Aluminiul metalic topit reacţionează în mică măsură cu cărbunele căptu}elii electrolizorului şi cu cărbunele dispersat în electrolit formând carbura de aluminiu Al_4C_3.

Apa, respectiv umiditatea, este o impuritate dăunătoare din materia primă ş amestecul) supusă electrolizei, deoarece sub acţiunea umidităţii criolitul se descompune după reacţia:

$$3\ Na_3[AlF_6ţ + 3\ H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\ NaF + 6\ HF \qquad (2.45)$$

şi procesele de la electrozi se schimbă (la catod se degajă hidrogen şi la anod fluor).

Pentru obținerea unei tone de *aluminiu brut*, după procedeul electrolitic se consumă 1,90 – 2 tone alumină, 40 – 60 kg criolit, 20 – 40 kg alte fluoruri şîn special AlF_3), 20 – 40 kg cărbune anodic şi 17 000 – 22 000 kWh energie în curent continuu.

Ţări producătoare de aluminiu sunt: Rusia, China, S.U.A., Canada, Ungaria, Norvegia, Franţa, Germania, Italia, Austria, Japonia, România. În ţara noastră s-a construit o uzină de alumină la Oradea şi o uzină pentru obţinerea aluminiului metalic la Slatina.

Aluminiul brut scos din electrolizoare, care conţine 98,5 – 99,8 % aluminiu şi restul impurităţi mecanice şca electrolit, alumină, cărbune, uneori carbură de aluminiu), gaze absorbite şca hidrogen, oxigen etc.) şi aliaje cu elementele care însoţesc aluminiul în minereuri, ca, de exemplu Fe, Si, Ti, Cu etc., se supune unui proces de *purificare* Impurităţile mecanice şi gazele absorbite se pot îndepărta prin retopirea aluminiului brut, iar fierul, siliciul, titanul şi cuprul se îndepărtează prin *rafinarea electrolitică*.

Aluminiul brut se topeşte la 800 – 820°C şfiind acoperit la suprafaţă cu praf de criolit spre a nu se oxida) în cuptoare basculante, cu încălzire electrică şi cu un volum de 5 – 7 tone. Prin topirea aluminiului brut, gazele absorbite părăsesc metalul şi impurităţile mecanice se separă şi se ridică la suprafaţă. După separarea impurităţilor, aluminiul topit se toarnă în blocuri de 4 – 16 kg.

Rafinarea electrolitică a aluminiului brut nu se execută în soluţie apoasă, ci în topitură care conţine ioni electropozitivi mai activi decât Al^{3+}. Schema electrolizorului, folosit la rafinarea aluminiului brut, este prezentată în figura 2.10. Electrolizorul este construit din cărămidă refractară, căptuşită cu magnezit 1. *Anodul* 3 este aliaj de *aluminiu brut* - cupru şaluminiul brut cu adaos de cupru formează aliaj cu densitate mai mare decât a aluminiului pur), *catodul* 4 este format din *aluminiul pur* şcare se separă electrolitic) şi ca electrolit se foloseşte amestecul format din 23% AlF_3, 17% NaF şi 60% $BaCl_2$ şcare are densitate de valoare cuprinsă între aceea a aliajului Al – Cu şi cea a aluminiului pur). Metoda utilizată pentru rafinarea electrolitică a aluminiului este numită *în trei straturi* şanodul având densitate mare de circa 3,5 kg/dm^3 aşează pe fundul electrolizorului şi deasupra lui se găseşte electrolitul pe care pluteşte catodul). Anodul şi catodul se pun în legătură cu circuitul electric prin bare de grafit.

Rafinarea electrolitică se execută la 700 – 750°C. Periodic se introduce aluminiul brut şcare se supune rafinării) şi se separă la suprafaţă aluminiu pur, de puritate cca. 99,99%, sub un strat de pulbere de criolit.

Pentru protejarea aluminiului (şi a aliajelor lui) de oxidare şi saturare cu gaze în procesul de topire se folosesc o serie de procedee moderne.

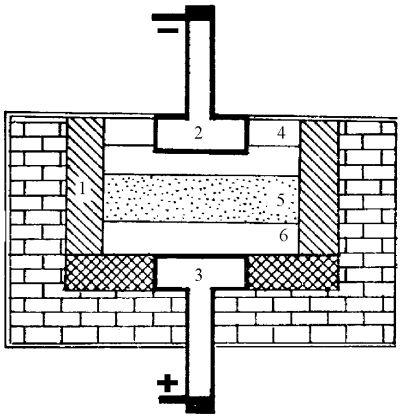


Fig. 2.10 Schema electrolizorului pentru rafinarea aluminiului: 1 – căptuşeală de magnezit; 2 – bloc catodic cu cărbune conducător de curent; 3 – bloc anodic de cărbune conducător de curent; 4 – catod de aluminiu pur; 5 – electrolit; 6 anod din aliaj Al-Cu.

2.4 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În procesele electrochimice, prin electroliză se obţin gaze şi substanţe mai mult sau mai puţin nocive asupra organismului.

La electroliza apei se colectează separat la electrozi oxigenul şi hidrogenul, evitându-se amestecarea lor pentru a nu obţine amestec concentrat în hidrogen şi exploziv.

Pentru lucrul cu substanţe toxice (mercur şi compuşii săi, cianurile alcaline şi sărurile metalelor grele: mercur, cupru sau plumb), precum şi sărurile care degajă vapori toxici, se vor utiliza hote (nişe) destinate acestui scop.

Mercurul poate ajunge în organism prin inhalarea vaporilor sau prin ingerarea accidentală de compuşi anorganici. Inhalat timp îndelungat, poate provoca afectarea sistemului nervos şi a rinichilor. Deşeuri industriale sau scăpări accidentale pot polua apele. În lanţul trofic poate avea loc o concentrare a lui până la doze toxice. *Primul ajutor* este de competenţa medicului.

Plumbul pătrunde în organism pe care digestivă sau respiratorie. Odată absorbit, el trece în ficat, de unde în parte se elimină prin bilă, în parte intră în circulaţia sanguină. Se localizează în ficat, rinichi şi cu timpul în oase şsub formă de fosfat). Afectează globulele roşii, vasele sanguine. Blochează hematopoeza prin inhibarea unor enzime. Afectează sistemul nervos central, provocând encefalopatia saturnină, şi cel periferic, cu dereglări motorii. Intoxicaţia cronică se numeşte

saturnism. Sub formă de tatraetilplumb, absorbţia este rapidă şi plumbul se fixează în ţesuturi lipoide (ficat, creier, ţesut adipos), deprimând sistemul nervos central. *Primul ajutor* este de competenţa medicului (spălări gastrice, administrare de săruri complexante, cum ar fi cele ale acidului etilendiamintetraacetic).

Zincul pătrunde în organism pe cale respiratorie sub formă de fumuri cu conţinut de vapori sau aerosoli ai metalului sau combinaţiilor acestuia, precum şi pe cale digestivă, prin apă sau băuturi cu conţinut de zinc, sau direct prin ingerarea accidentală a unor săruri sau oxizi ai acestuia (vopsele). Zincul poate apare în alimentaţie prin dizolvarea de către soluţii acide a zincului din vase, din deşeuri sau scăpări industriale, care ajung în apa de băut, iar în atmosferă se poate găsi în preajma industriilor prelucrătoare (Copşa Mică). Local irită ţesuturile, sărurile de zinc având acţiune corosivă. După absorbţie afectează sistemul nervos central muşchii şi sistemul cardio-vascular. Apar dureri epigastrice, diaree, tremurături, pareze. *Primul ajutor* în intoxicaţia acută este de competenţa medicului şi se face prin spălătură gastrică cu suspensie de cărbune activ.

Cadmiul este unul din cele mai toxice elemente metalice. Având tensiune de vapori ridicată, generează uşor aerosoli de cadmiu şi oxid de cadmiu. Doza letală este egală cu 40 mg. CdO nu este iritant, deci nu alarmează persoanele expuse. Este toxic celular, prin blocarea grupărilor –SH. Intoxicaţia se manifestă prin cefalee, scăderea tensiunii arteriale şi afectare hepato-renală. În intoxicaţia cronică, are loc reducerea dimensiunii oaselor. *Primul ajutor* în intoxicaţia acută este acelaşi ca la zinc.

Dacă se produce o intoxicaţie cu vapori sau gaze toxice, se scoate la aer persoana intoxicată. Pentru intoxicaţiile cu *clor* se inhalează vapori de amoniac sau de apă.

În cazul tuturor intoxicaţiilor se înlătură hainele îmbibate, se face respiraţia artificială.

La aparatele sau *instalaţiile electrice* se verifică întotdeauna legătura cu pământul. Nu se atinge niciodată sursa sau utilajele electrice cu o mână şi robinetul de gaz cu cealaltă.

În cazul electrocutării se deconectează instalaţia. Persoana care acordă primul ajutor trebuie să se asigure că se află izolată sursa de curent, prin intermediul unei sticle sau a unei scânduri din lemn. *Primul ajutor* constă în reanimarea accidentatului prin masaj asupra inimii.

Se evită atingerea cu mâna a cuptoarelor încălzite. În cazul arsurilor termice se unge suprafaţa cu tanin, dacă arsura este la suprafaţă.

Personalul care lucrează în astfel de domenii trebuie să poarte echipamentul de protecţie corespunzător.

3. TEHNOLOGIA PRODUSELOR SODICE ŞI CLORO-SODICE

3.1 Consideraţii generale

Principalele produse sodice şi cloro-sodice sunt:

Soda calcinată Na_2CO_3, sau carbonatul de sodiu anhidru, o pulbere albă care conţine 99% Na_2CO_3, 0,5 – 0,9% NaCl, 0,1% componenţi insolubili.

Se obţine în două sortimente: soda uşoară (calcinată) cu $\rho = 500 – 600 Kg/m^3$ şi soda grea (granulată) cu $\rho = 1000 – 1200\ Kg/m^3$, cu largi utilizări în industria alimentară, în industria chimică la obţinerea sticlei, detergenţilor, săpunurilor, coloranţilor, medicamentelor, precum şi în instalaţiile de purificare a apei etc. Na_2CO_3 formează cu apa trei cristalohidraţi:

- Decahidratul $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$ (soda de rufe) în cristale monoclinice. Conţine 36 – 37% Na_2CO_3, 1,5 – 2,5% Na_2SO_4, care se adaugă pentru a obţine cristale mari. În contact cu aerul se deshidratează, transformându-se în monohidrat. Produsul este utilizat în nevoile gospodăriilor, fermelor, abatoarelor.
- Monohidratul $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, în cristale rombice, este folosit în loc de decahidrat. Se dizolvă uşor în apă, cu degajare de căldură.
- Heptahidratul $Na_2CO_3 \cdot 7\ H_2O$, în cristale rombice este mai puţin stabil şi are utilizare mai restrânsă.

Bicarbonatul de sodiu $NaHCO_3$, o pulbere albă, fin cristalizată în sistemul monoclinic. Se descompune uşor la încălzire:

$$2\ NaHCO_3 \xrightarrow{180–200^oC} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (3.1)$$

În aer uscat, bicarbonatul se stabilizează, iar în aer umed, prin degajare de CO_2, se formează sescvicarbonatul $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\ H_2O$.

Bicarbonatul este folosit la fabricarea agenţilor de spumare, a agenţilor de stingere a incendiilor, a produselor medicinale, în industria textilă, la fabricarea prafurilor de copt.

Sescvicarbonatul de sodiu $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, sau soda neutră este o pulbere albă, afânată, formată din cristale aciculare, fine şi strălucitoare. Este foarte stabil, nu este higroscopic şi nu îşi pierde apa sub acţiunea aerului. Se

dizolvă uşor în apă, fără degajare de căldură. Se găseşte în zăcămintele naturale, numite "trona". Se foloseşte la spălarea rufelor şi a lânei.

Hidroxidul de sodiu NaOH (soda caustică), se prezintă sub formă de blocuri, bare sau perle (solzi) de culoare albă, netransparente, care se păstrează în absenţa apei şi a dioxidului de carbon din atmosferă, în vase bine închise cu dopuri de plută sau ebonită parafinate. Soluţia apoasă a hidroxidului de sodiu se păstrează în sticle închise cu dopuri de cauciuc.

Se utilizează la fabricarea mătăsii artificiale, a săpunului, a coloranţilor organici, a hârtiei, în industria textilă, industria pieilor, la rafinarea uleiurilor minerale, în industria celulozei, a aluminei, a fenolului sintetic etc.

Sodiul sau **natriul Na** nu se întâlneşte în stare liberă, ci numai sub formă de combinaţii (silicaţi, clorură, azotat, sulfat, borax etc.) şi conţinutul lui din scoarţa pământului este de 2,64 % în greutate (respectiv parametri Clark).

Clorul Cl_2 este un gaz de culoare galben-verzui, solubil în apă şi în solvenţi organici şi prezintă o reactivitate chimică redusă. Se obţine prin electroliza NaCl (vezi capitolul 2).

Principala utilizare a clorului în industrie este obţinerea derivaţilor cloruraţi. Aceştia sunt intermediari valoroşi pentru materialele plastice, insecticide, decoloranţi, oxidanţi, cauciuc sintetic etc. În industria chimică anorganică clorul este utilizat pentru obţinerea acidului clorhidric, hipocloritului de calciu, cloriţilor şi cloraţilor.

Acidul clorhidric HCl este un gaz solubil în apă. Are utilizări multiple în industria chimică cca. 33% (obţinerea cloroprenului şi clorurii de vinil), industria metalurgică 15% (prelucrătoare pentru decapare), industria extractivă 8% (magneziu din apa de mare), industria farmaceutică 20%, industria petrolieră 11%, industria alimentară 7% (rafinarea zahărului din trestie de zahăr, porumb, hidroliza amidonului la glucoză), prelucrarea uleiurilor 6%.

Hipocloritul de sodiu NaClO, sub formă de soluţie, este utilizat pentru decolorare, dezinfecţie, precum şi pentru prepararea unor combinaţii chimice cum sunt clorhidrinele. Efectul decolorant depinde de valoarea pH-ului (fibrele de celuloză la pH = 9–12, clorinarea celulozei cu conţinut de lignină şi a fibrelor animale, la pH = 2–4).

3.2 Procedee industriale

3.2.1 Fabricarea sodei calcinate

Obţinerea industrială a sodei calcinate se realizează aproape în exclusivitate prin procedeul Solvay (procedeul amoniacal), care foloseşte ca ***materii prime*** saramură NaCl, $CaCO_3$, şi ***auxiliare*** NH_3. Acest procedeu are la bază următoarea reacţie globală:

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (3.2)$$

unde produsul intermediar, bicarbonatul de sodiu, se descompune termic la carbonat, reacţia (3.1).

Procedeul amoniacal este alcătuit din mai multe etape principale şi secundare.

Etapele principale cuprind:

a) absorbţia amoniacului în soluţia saturată de clorură de sodiu (saramură) purificată, numită şi etapa de amonizare a saramurii.

În saramură, amoniacul este parţial adsorbit fizic şi parţial hidratat:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4OH_{(aq)} \quad (3.3)$$

între cele două forme existând un echilibru. Amonizarea saramurii se face cu un exces de amoniac, până la un raport molar $NH_3/NaCl$ de maximum 1/1.

b) carbonatarea saramurii amoniacale cu obţinerea bicarbonatului de sodiu. Aceasta este etapa de bază a procesului de fabricare a sodei calcinate, în care apar concomitent trei faze diferite, cu numeroşi componenţi, între care se stabilesc echilibre complexe: faza gazoasă (CO_2, NH_3 şi H_2O), faza lichidă (NaCl, NH_4OH, H_2N-$COONH_4$, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$, NH_4Cl şi H_2O) şi faza solidă ($NaHCO_3$).

Reacţiile de bază ale carbonatării saramurii sunt:

– formarea carbamatului de amoniu:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons H_2N{-}COONH_4 \quad (3.4)$$

– hidroliza carbamatului:

$$H_2N - COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_3 \quad (3.5)$$

– reacţia de dublu schimb:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (3.6)$$

Din cauza solubilităţii mai mici a $NaHCO_3$ în apă, echilibrul reacţiei (3.6) se deplasează spre dreapta. După atingerea concentraţiei de suprasaturaţie în bicarbonat de sodiu, se mai adaugă precipitarea acestuia:

$$NaHCO_{3(sol)} \rightleftharpoons NaHCO_{3(crist.)} \quad (3.7)$$

Reactorul de carbonatare trebuie să asigure o circulaţie interioară a tuturor fazelor, concomitentă cu dispersarea fazei gazoase în fază lichidă şi cu răcirea, pentru a evita formarea crustelor pe suprafeţele interioare:

$$2NaHCO_{3(crist.)} + NH_4OH \rightleftharpoons Na_2CO_{3(sol)} + (NH_4)_2CO_{3(sol)} + H_2O \quad (3.8)$$

c) filtrarea şi descompunerea termică a bicarbonatului pentru obţinerea carbonatului de sodiu:

$$2\,NaHCO_{3(crist.)} \rightarrow Na_2CO_{3(crist.)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \quad (3.9)$$

Etapele secundare, care completează etapele principale sunt:

– obţinerea şi purificarea saramurii prin procedeul cu var $Ca(OH)_2$ şi carbonat de sodiu Na_2CO_3 (vezi schema 1.4). Ionii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} din saramură vor fi precipitaţi la rece cu un mic exces de reactiv după reacţiile:

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + Ca^{2+} \quad (3.10)$$

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2\,Na^+ \quad (3.11)$$

– obţinerea şi purificarea dioxidului de carbon şi a hidroxidului de calciu. Se utilizează carbonat de calciu natural (calcar):

$$CaCO_3 \overset{900°C}{\rightleftharpoons} CO_2 + CaO \quad (3.12)$$

Energia termică necesară descompunerii calcarului se obţine prin arderea cocsului:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (3.13)$$

– recuperarea şi recircularea amoniacului din soluţia rezultată de la filtrarea bicarbonatului, care conţine: ($NH_4Cl + NH_4OH + NH_4HCO_3 + NaHCO_3 + + NaCl + H_2O$):

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O \quad (3.14)$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O \quad (3.15)$$

Alături de amoniac se desoarbe şi dioxid de carbon, după reacţiile:

$$2\,NH_4HCO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (3.16)$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \quad (3.17)$$

Schema procesului tehnologic de fabricare al sodei este descrisă în figura 3.1.

Saramura saturată este trecută în rezervorul de saramură 1, iar de aici, la faza de absorbţie a amoniacului, în vederea obţinerii saramurii amoniacale. Absorbţia are loc în coloana de absorbţie 2, unde se introduce amoniacul, adus de la coloana de separare 6, gazele de la recuperare de la filtrele 5 şi respectiv gazele

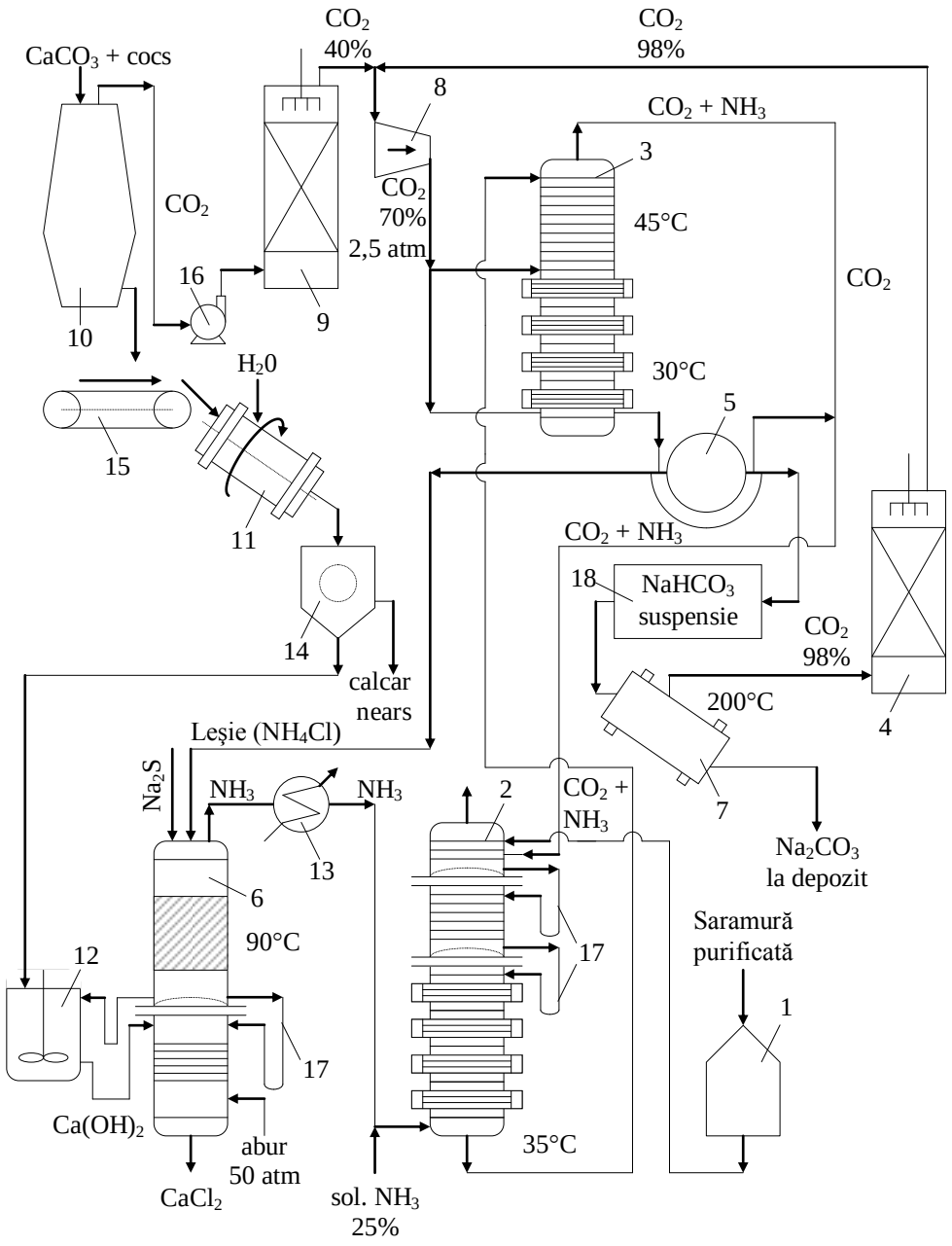


Fig. 3.1 Schema tehnologică de preparare a carbonatului de sodiu

prin procedeul amoniacal

de la coloana de carbonatare 3. Pentru a asigura diferenţa de concentraţie între amoniacul şi dioxidul de carbon din faza gazoasă şi din saramură, alimentarea coloanei cu gazele recuperate se face la nivele diferite, corespunzătoare concentraţiilor de echilibru. Pierderile de amoniac sunt compensate prin introducerea unei soluţii de amoniac de 25%, fie din apele amoniacale de la cocserii, fie adăugând amoniac sintetic. Saramura amoniacală astfel obţinută şi răcită, se introduce în mod continuu în coloana de carbonatare 3 (de fapt sunt 4 coloane de carbonatare legate în serie), unde are loc precipitarea $NaHCO_3$. Dioxidul de carbon necesar carbonatării este adus de la cuptoarele de calcinare a calcarului 10. Gazele cu aproximativ 40% CO_2 sunt trecute la un scruber sau spălător de gaze 9, unde are loc purificarea şi răcirea lor. Cu ajutorul compresorului 8, gazele sunt comprimate la 2,5 atm. De asemenea în compresorul 8 este comprimat şi dioxidul de carbon cu conţinut de 90–98% CO_2, care rezultă la calcinarea $NaHCO_3$ în cuptorul 7, după ce este purificat şi răcit în spălătorul 4. Se obţine astfel un gaz cu 65–70% CO_2, care este introdus în coloana de carbonatare 3, la două nivele diferite, la mijloc şi la bază.

Bicarbonatul de sodiu precipitat în coloana 3, împreună cu leşia respectivă este trecut la filtrare cu ajutorul filtrelor de vid cu tambur 5, unde se separă $NaHCO_3$, de leşia "mumă". Bicarbonatul în suspensie colectat este trecut la cuptorul calcinator 7, unde se transformă în carbonat de sodiu.

Leşia de la filtrare este trimisă la recuperatorul de amoniac 6, în care se introduce şi lapte de var din amestecătorul 12, pentru separarea amoniacului legat. Varul necesar este luat de la cuptorul de calcinare a pietrei de var 10, este trecut la tobele de stingere a varului 11, la amestecătorul 12, şi apoi este introdus în coloana de distilare-stripare 6. Amoniacul recuperat, răcit în răcitorul 13, este trecut la coloana de absorbţie 2. Pentru a proteja aparatura contra coroziunii se mai adaugă şi mici cantităţi de sulfură de sodiu. Calcarul nears este separat prin sita rotativă 14.

Ca inconveniente ale procesului se evidenţiază un grad insuficient de utilizare a materiei prime şi poluarea mediului ambiant, prin deversarea soluţiilor reziduale şi prin ocuparea unor însemnate suprafeţe de teren cu reziduuri solide pe bază de $CaCl_2$. Din NaCl se valorifică doar sodiul, toată cantitatea de clor intră în reziduu.

Pe lângă $NaHCO_3$ industrial se obţine şi $NaHCO_3$ *alimentar* (din Na_2CO_3 + + CO_2 + H_2O) şi *farmaceutic*. Se accentuează la purificarea avansată a reactivilor utilităţi, precum şi pe parcursul etapelor de preparare prin decantări şi filtrări repetate.

3.2.2 Fabricarea sodei caustice

Hidroxidul de sodiu sau soda caustică se poate obţine prin **procedee chimice**:

– acţiunea sodiului metalic sau a oxizilor de sodiu Na_2O, Na_2O_2 asupra apei:

$$Na + H_2O \rightleftharpoons 2\ NaOH + H_2 \quad (3.18)$$

$$Na_2O + H_2O \rightleftharpoons 2\ NaOH \quad (3.19)$$

$$Na_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ NaOH + ½\ O_2 \quad (3.20)$$

– acţiunea hidroxidului de calciu, $Ca(OH)_2$ asupra carbonatului de sodiu (procedeul caustificării) sau asupra feritului de sodiu, $NaFeO_2$:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\ NaOH + CaCO_3 \quad (3.21)$$

$$2\ NaFeO_2 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\ NaOH + CaFeO_2 \quad (3.22)$$

şi prin **procedee electrochimice** (vezi capitolul 2).

În continuare se descrie procedeul *caustificării* ale cărei etape sunt:

– obţinerea soluţiei de Na_2CO_3;

– caustificarea soluţiei, prin tratare cu oxid de calciu;

– limpezirea soluţiei de hidroxid prin decantarea nămolului de $CaCO_3$ şi a excesului de $Ca(OH)_2$;

– recuperarea carbonatului şi a hidroxidului de sodiu, din nămolul decantat;

– concentrarea parţială şi purificarea soluţiei de hidroxid;

– concentrarea finală şi anhidrificarea produsului (soda caustică).

Cu excepţia ultimei etape, procesul se desfăşoară într-o instalaţie prezentată prin schema din figura 3.2.

Soluţia de sodă obţinută de la debicarbonatarea umedă (vezi figura 3.1), cu un conţinut de 210–215g Na_2CO_3/l, se depozitează în rezervorul tampon cu agitare 1. Varul din silozul 2 alimentează caustificatorul 3 prin intermediul unui dozator rotativ cu treflă pentru evitarea pătrunderii aburului în buncărul cu CaO nehidratat şi a blocării sistemului de alimentare. Ambii reactanţi pătrund în caustificator în echicurent şi se dozează prin conducte montate în capacul fix al tobei. Temperatura sodei trebuie să fie de maximum 90°C. Procesul fiind endoterm, temperatura va urca până aproape de punctul de fierbere. Durata acestei etape este astfel aleasă, încât la capătul opus al tobei să nu mai rămână var nestins.

Leşia, parţial caustificată, se scoate prin intermediul sitei 4, fiind introdusă în caustificatorul vertical 5 unde are loc desăvârşirea procesului de caustificare. Deoarece, în această etapă, hidratarea varului este încheiată, deci exotermicitatea reacţiei este mult mai redusă, asigurarea temperaturii necesare se face prin injectarea de aburi în conducta de alimentare a caustificatorului vertical. Reziduurile solide (nisip, bulgări de calcar, cocs) trec printr-un separator, fiind sortate după dimensiuni. Soluţia rezultată în toba de caustificare conţine 140–142g

NaOH/l, 38–40g Na_2CO_3/l şi 16–18g CaO/l.

Din caustificatorul vertical, leşia este trecută pentru limpezire în decantorul 6. Nămolul alcătuit din carbonatul de calciu, produs secundar al caustificării, reacţia (3.21), şi excesul de hidroxid de calciu, se depune şi se trece continuu la decantorul spălător 7, în contracurent cu apă. Soluţia rezultată este recir-

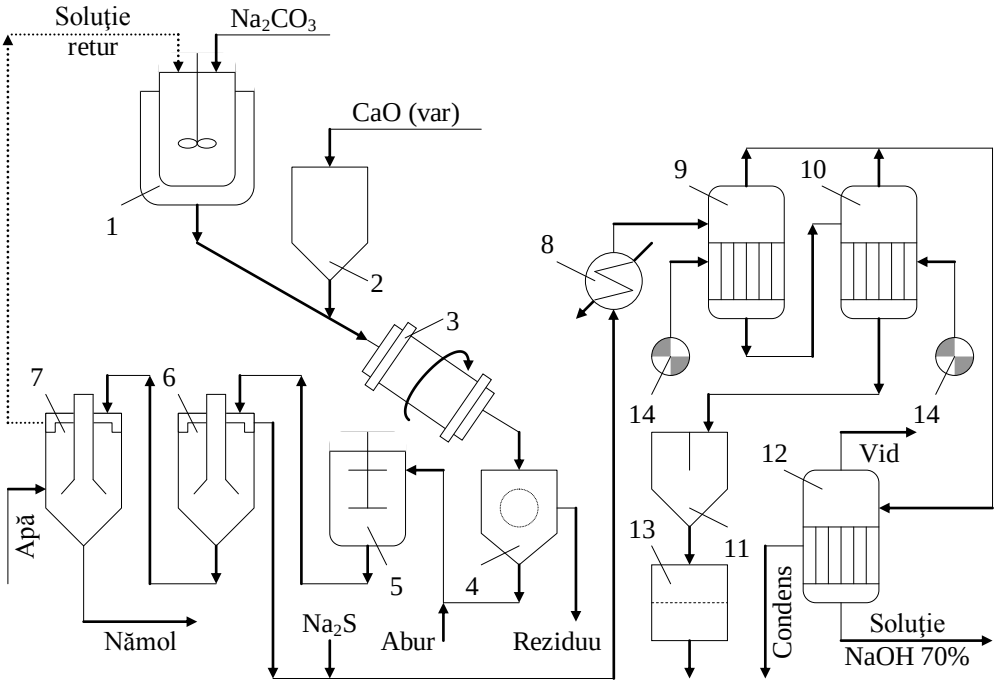


Fig. 3.2 Schema tehnologică de preparare a hidroxidului de sodiu prin procedeul caustificării carbonatului de sodiu

culată în vasul 1, pentru prepararea soluţiei de carbonat, iar nămolul se colectează la "iaz".

Leşia limpede 40% se încălzeşte în 8 şi este trimisă la evaporare, concentrare prin evaporare în două trepte 9 şi 10. Încălzirea acestora se face cu abur "viu" 14. Impurităţile care cristalizează se vor separa prin decantare şi filtrare în aparatele 11 şi 13 şi eventual după redizolvare sunt recirculate. Pentru a evita coroziunea evaporatoarelor se introduce în proces Na_2S. Soluţia de 60–62% de hidroxid de sodiu, obţinută după a doua treaptă de evaporare, se supune operaţiei de concentrare în vid, în evaporatorul 12, până la 65% concentraţie. Pentru a se obţine sodă caustică de 95–98%, soluţia se anhidrifică prin topire. Se cunosc două procedee de topire:

a) Topirea la presiune atmosferică la 500–550°C care se execută în cazane deschise, încălzite la exterior cu flacără.

b) Topirea sub vid, la 600 mm Hg şi 320–360°C, încălzirea realizându-se cu apă supraîncălzită ce circulă prin serpentine.

Mai răspândit este primul procedeu, la temperatura de circa 550°C, aluminatul de sodiu format prin reacţia sodei cu impurităţile din var se descompune şi Al_2O_3 se depune pe fundul cazanului, calitatea sodei caustice obţinute fiind superioară.

3.2.3. Fabricarea clorului

Se obţine clor molecular prin următoarele **procedee chimice:**

– disocierea termică a clorurilor unor metale nobile:

$$AuCl_3 \rightarrow Au + 3\ Cl_2 \tag{3.23}$$

$$PtCl_4 \rightarrow Pt + 2\ Cl_2 \tag{3.24}$$

– oxidarea acidului clorhidric:

$$4\ HCl + O_2 \rightarrow 2\ Cl_2 + 2\ H_2O \tag{3.25}$$

şi prin **procedee electrochimice**, (vezi capitolul 2).

3.2.4 Fabricarea acidului clorhidric

Acidul clorhidric se obţine industrial pe următoarele căi:

– tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric:

$$2\ NaCl + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HCl + Na_2SO_4 \tag{3.26}$$

– sinteza din clor şi hidrogen:

$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2\ HCl \tag{3.27}$$

– produs secundar, fie în procesele de clorurare a hidrocarburilor (vezi capitolul 9, clorurarea CH_4 şi schema din figura 1.4):

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \tag{3.28}$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl \tag{3.29}$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl \tag{3.30}$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl \qquad (3.31)$$

fie în procesul de dehidrogenare a dicloretanului:

$$ClH_2C - CH_2Cl \xrightarrow[480-500^oC]{C(activ)} H_2C = CHCl + HCl \qquad (3.32)$$

Dacă acidul clorhidric se obţine prin sinteză din hidrogen şi clor, se are în vedere faptul că amestecul stoechiometric de clor şi hidrogen este exploziv. De aceea, în instalaţia de sinteză se realizează condiţiile necesare pentru excluderea oricărui risc, arzând liniştit un curent de hidrogen într-un curent de clor, în arzătoare speciale. După amorsare, procesul amorsat se desfăşoară într-o flacără stabilă în incinta unui reactor confecţionat din tablă de oţel unde gazele care ard formează o flacără lungă, a cărei temperatură scade de-a lungul reactorului de la 1800–2000°C până la 800–1200°C.

Reactorul nu se corodează câtă vreme temperatura masei de reacţie nu permite condensarea apei prezente ca impuritate. Pentru siguranţă în funcţionare, reactorul este prevăzut cu o diafragmă de "rupere", cu supapă de blocare pe conducta de hidrogen şi cu sistem automat pentru închiderea alimentării cu reactanţi, dacă flacăra din reactor se stinge. Răcirea reactorului se face cu manta de apă, la sistemele vechi, sau printr-un simplu transfer în mediul ambiant, la sistemele noi.

Înainte de a intra în reactor, hidrogenul se separă de umiditate printr-un separator de picături. Instalaţia este prevăzută şi cu un opritor de flăcări pentru a împiedica eventuala aprindere a hidrogenului.

Acidul clorhidric obţinut iese din reactor printr-un racord la partea superioară şi este răcit în continuare prin stropire cu apă a racordului respectiv, urmată de răcire într-un schimbător de căldură. Gazul răcit, în concentraţii de 80 – 90% HCl, este trecut într-un sistem de absorbţie în apă alcătuit din absorber cu răcire izotermă (t = 25 – 30°C) şi din absorber adiabatic. Apa circulă în contracurent cu acidul clorhidric gazos. Soluţia de acid rezultată are o concentraţie de aproximativ 37%. Deoarece fabricarea acidului clorhidric ridică probleme de coroziune, pentru confecţionarea aparaturii se utilizează tantal, grafit, grafit impregnat, sticlă şi materiale rezistente la temperaturi ridicate.

La temperaturi sub 100°C, pot fi utilizate cu succes unele substanţe macromoleculare cum sunt: cauciucul, policlorura de vinil, polietilena, ş.a.m.d.

Dacă HCl se obţine ca produs secundar, alături fie de derivaţii cloruraţi ai metanului (figura 1.4), fie de clorura de vinil, acesta se separă sub formă de soluţie 27–30% prin absorbţie în apă şi prin spălare într-o coloană cu soluţie NaOH.

3.2.5 Fabricarea hipocloritului de sodiu

Soluţiile de hipoclorit de sodiu se obţin prin acţiunea clorului asupra soluţiilor de carbonat sau hidroxid de sodiu, sau prin reacţia dintre hipocloritul de calciu şi carbonatul sau sulfatul de sodiu. Reacţiile care au loc sunt următoarele:

$$2Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaClO + NaCl + 2\,NaHCO_3 \quad (3.33)$$

$$2\,NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O \quad (3.34)$$

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaClO + 2\,NaCl + 2\,CaCO_3 \quad (3.35)$$

$$Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,Na_2SO_4 \rightarrow 2\,NaClO + 2\,NaCl + 2\,CaSO_4 \quad (3.36)$$

Procedeul cel mai răspândit are la bază reacţia de clorurare a soluţiilor de hidroxid de sodiu, reacţia (3.34). Pentru ca reacţia de clorurare să se desfăşoare în direcţia formării hipocloritului cu randamente mari şi pentru a obţine produs care să nu se descompună în timpul fabricării sau depozitării, trebuie să se respecte următoarele condiţii:

–concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu trebuie să fie de 215–220g NaOH /l;

– temperatura în timpul procesului de clorurare nu trebuie să depăşească valoarea de 35°C;

– absorbţia clorului în timpul procesului de clorurare să se efectueze sub un debit constant pentru a se evita suprasaturările locale cu clor, care duc la descompunerea hipocloritului, datorită creşterii temperaturii;

– impurităţile din soluţia de hidroxid de sodiu şi materialele utilizate în construcţia utilajelor şi a traseelor tehnologice nu trebuie să favorizeze reacţiile de descompunere catalitică a produsului;

– soluţia de hipoclorit obţinută trebuie să conţină cel mult 160 – 180 g clor activ la litru şi un exces de hidroxid sub 4 – 6 g/l (valoarea pH–ului, minim10);

– reacţia fiind exotermă (~ 345 kcal/kg clor), soluţia trebuie răcită în timpul clorurării.

Instalaţiile industriale de fabricare a hipocloritului de sodiu utilizează drept materii prime hidroxid de sodiu sub formă de soluţie cu concentraţia de 220 g/l şi clor gazos uscat diluat sau gaze nelichefiate de la instalaţia delichefiere a clorului.

Hidroxidul de sodiu, cu concentraţia de 50% NaOH, se diluează cu apă demineralizată prin recirculare într-un rezervor. Pentru preluarea efectului termic de la diluare, soluţia se răceşte într-un schimbător de căldură care este conectat la rezervorul de NaOH. După ce s-a ajuns la concentraţia de 220 g/l soluţia se trimite în rezervorul de preparare a hipocloritului (numit rezervorul "de şarjă"). De aici, soluţia este trimisă cu o pompă centrifugă, după ce în prealabil se răceşte la 30°C, într-un răcitor cu apă, într-un turn umplut cu inele ceramice. Pe la partea inferioară

a turnului se introduce clorul, iar pe la partea superioară soluţia de NaOH. Circulaţia fluidelor se realizează în contracurent. Gazele nereacţionate se evacuează direct în atmosferă sau sunt aspirate şi evacuate cu un ventilator. Soluţia se scurge din nou în rezervorul "de şarjă". La începutul reacţiei, când soluţia de hidroxid de sodiu este mai concentrată, clorul se poate introduce cu debit mai mare, fără însă a depăşi temperatura de 35°C în turnul de clorurare. Pe măsură ce clorurarea avansează, se reduce debitul de clor sau se măreşte densitatea de stropire cu soluţie. Terminarea reacţiei se constată prin control analitic de laborator. La terminarea reacţiei, se opreşte admisia clorului în turn, se opreşte pompa de recirculare şi soluţia de hipoclorit se trimite în rezervoarele de depozitare. Acestea sunt construite de obicei sub formă cilindrică şi sunt prevăzute la partea superioară cu un sistem de stropire a mantalei cu apă de răcire, pentru a menţine temperatura soluţiei în timpul depozitării la valori sub 30°C. Instalaţia funcţionează discontinuu în şarje. În timpul operării trebuie respectate condiţiile impuse pentru evitarea reacţiilor de descompunere a hipocloritului. În caz contrar, se obţin soluţii de culoare roşcată, cu un conţinut redus de clor activ, care dacă nu sunt utilizate imediat se descompun în timp foarte scurt.

Utilajele şi traseele prin care se vehiculează hipocloritul se construiesc din materiale ceramice, oţel ebonitat, oţel emailat, materiale plastice sau titan.

3.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Fabricarea sodei caustice a sodei amoniacale şi a produselor clorosodice, face parte din categoria muncilor relativ nepericuloase.

Există totuşi gaze lichide şi solide care pot acţiona dăunător. La cuptoarele de var se pot forma cantităţi periculoase de *monoxid de carbon* la punerea în funcţie sau în alte condiţii speciale. În cazul funcţionării normale, gazele au un conţinut sub 0,5% monoxid de carbon. Intoxicarea cu monoxid de carbon este deseori mortală deoarece acesta poate bloca hemoglobina, producând fenomenul de *carboxihemoglobină*. Intoxicaţia cu acest gaz se manifestă ca o anoxie (lipsa oxigenului din ţesuturi) care se manifestă prin cefalee, vâjâieli în urechi, stare de beţie şi incapacitate de a acţiona. În această stare, victima nu este capabilă de a se salva. Cel intoxicat va fi evacuat din mediul toxic şi i se aplică oxigenoterapia. Pentru a nu se ajunge în asemenea situaţii, se vor lua măsuri, care constau în asigurarea unei ventilaţii bune lângă gurile de încărcare, ca şi mărirea etanşeităţii dispozitivului de închidere. La punerea în funcţie, se va folosi masca cu cartuş special.

Dioxidul de carbon, componentul principal al gazelor de la calcinarea calcarului şi carbonatului acid de sodiu nu este toxic. La o concentraţie mai mare de 8% dioxid de carbon, acesta provoacă totuşi sufocare, deoarece împiedică pătrunderea oxigenului în alveolele pulmonare. Golirea incompletă de gaz a unui

aparat sau a unei conducte poate provoca accidente mortale. Singurul aparat de protecţie eficace este aparatul cu oxigen, sau un costum prevăzut cu un furtun pentru aducerea aerului proaspăt. În gazele de la cuptorul de var sunt şi cantităţi mici de *hidrogen sulfurat* care măreşte proprietăţile toxice ale dioxidului de carbon.

Amoniacul apare în instalaţie sub formă gazoasă şi în soluţii lichide, în special în secţiile de absorbţie, carbonatare, calcinare şi regenerare. În concentraţie mică în aer, amoniacul provoacă sufocare şi lăcrimare, în concentraţii medii, hemoptizie şi orbire temporară, iar în concentraţii mari poate provoca accidente mortale. În timpul funcţionării normale, concentraţia amoniacului în atmosfera fabricii este relativ mică şi nepericuloasă. Şederea îndelungată în această atmosferă poate provoca tulburări digestive. Amoniacul se îndepărtează prin aerisire. Protecţia împotriva amoniacului devine necesară în timpul curăţirii şi reparaţiei aparatelor, reactoarelor şi conductelor, în timpul avariilor. Măsura de protecţie este folosirea măştii cu cartuş pentru absorbţia amoniacului sau a aparatului cu oxigen. Un amestec gazos concentrat în amoniac este şi explosiv. De aceea, la sudare, aparatul respectiv este în prealabil suflat cu aer. Soluţiile lichide amoniacale devin periculoase în caz de avarii, când este posibilă şi împroşcarea cu astfel de lichide. Doza letală la amoniac concentrat este de 10 ml. De precizat că în stare gazoasă, amoniacul este corosiv, distrugând ţesutul pulmonar şi provocând moartea prin asfixie în urma edemului pulmonar. *Primul ajutor* constă în administrarea unei soluţii de acid acetic 1% (oţet alimentar diluat de 10 ori). Dacă sunt răni exterioare, se va spăla cu apă din abundenţă, după care se apelează la ajutorul medicului.

Varul existent într-o linie de sodă amoniacală formează cantităţi mari de *praf*, care deşi nu are urmări dăunătoare, irită mucoasele şi pielea transpirată. Principala măsură de protecţie este asigurarea unei bune ventilaţii.

Unele substanţe din industria produselor sodice şi clorosodice au acţiune corosivă asupra organismului uman. În primul rând, acţiunea *sodei caustice* se datorează distrugerii ţesuturilor cu care vine în contact prin degradarea hidrolitică a proteinelor, cauzată de ionul HO^-. Soda caustică saponifică, de asemenea, şi grăsimile din membranele celulare. Din cauza degradării proteinelor şi a solubilizării lor, accesul spre zone mai profunde rămâne liber, rănile astfel formate se vindecă greu.

Leşia şi soda caustică de 98% pot provoca arsuri dacă acestea vin în contact cu pielea. Arsurile provocate vor fi tratate cu o soluţie de acid boric 2% sau acid acetic 1 – 2 %. Şi în acest caz este indicat ca rănile exterioare să se spele cu apă din abundenţă. Arsurile ochilor sunt tratate prin spălări repetate cu apă curată cu ajutorul unui pahar special. Doza letală este, pentru hidroxidul de sodiu, de 5 g, şi pentru carbonatul de sodiu, 15 – 20 g.

Acţiunea substanţelor *bazice* şi *acide* din industria sodică şi clorosodică ingerate se manifestă la nivelul buco-faringian, al esofagului şi stomacului, pe care le ard, având ca urmări stenoza faringiană, esofagiană sau pilorică, cu blocarea tubului digestiv. *Primul ajutor* este de importanţă majoră şi trebuie să se facă rapid

de către cel în cauză sau cei din preajma lui prin ingerare de apă (se diluează substanţa corosivă) şi provocare de vărsături, eventual folosirea unui antidot.

În toate etapele proceselor tehnologice din industria produselor sodice şi cloro-sodice, personalul muncitor va purta echipamentul de protecţie adecvat şi va respecta cu stricteţe normele tehnice de protecţia muncii specifice fiecărui sector. De asemenea, ori de câte ori este nevoie, se va reactualiza instructajul de protecţia muncii.

4. TEHNOLOGIA ACIDULUI SULFURIC

4.1 Consideraţii generale

Dintre acizii minerali, produşi ai industriei chimice, acidul sulfuric ocupă primul loc în ceea ce priveşte volumul producţiei şi consumului. Producţia mondială de acid sulfuric era, în 1985, de 150 milioane tone/an ceea ce înseamnă mai mult de 80 kg H_2SO_4/locuitor (pentru comparaţie – producţia mondială de acid azotic era de 2 milioane tone/an).

Capacitatea de producţie a unei linii tennologice moderne variază în prezent între 600 – 2000 tone H_2SO_4/zi.

Reactivitatea mare a acidului sulfuric, combinată cu costul scăzut al fabricaţiei şi varietatea enormă de utilizări, a constituit mobilul unei asemenea producţii.

Ponderea acidului sulfuric în economia ţărilor cu industrie dezvoltată este comparabilă cu cea a produselor de mare tonaj, cum sunt amoniacul, clorul, carbonatul de sodiu şi îngrăşăminte anorganice.

Practic nu există domeniu mai important al economiei în care acidul sulfuric şi derivaţii săi să nu fie folosit, figura 4.1.

Aproape 70% din acidul sulfuric produs este consumat în fabricaţia de îngrăşăminte anorganice (superfosfat, fosfat de amoniu şi sulfat de amoniu), de pigmenţi (alb de titan), de acizi, de sulfaţi, de dicromaţi şi explozivi. Cantităţi mari de acid sulfuric sunt consumate la rafinarea produselor petroliere. De asemenea, H_2SO_4 este folosit în fabricaţia unor metale neferoase şi rare, la decaparea oţelurilor şi curăţirea metalelor înainte de vopsire, cositorire, nichelare, cromare etc., precum şi în industria acumulatoarelor. Procesele de fabricaţie a unor coloranţi, vopsele, lacuri, medicamente, materiale plastice, insecticide, erbicide, detergenţi, etanol, eteri, esteri etc., necesită acid sulfuric. Soluţii diluate de acid sulfuric şi sărurile lui se folosesc în industria textilă şi industria hârtiei, la obţinerea mătăsii artificiale, la tratarea fibrelor, firelor sau postavurilor înaintea vopsirii. Se foloseşte în industria alimentară pentru a prepara glucoză, zahăr, melasă, amidon, siropuri şi alte produse. Acidul sulfuric este un bun reactiv, oxidant, deshidratant şi catalizator în sinteza organică (eterificare, deshidratare şi esterificare a alcoolilor, adiţia apei la etenă, descompunerea hidroperoxidului de cumen, nitrarea compuşilor

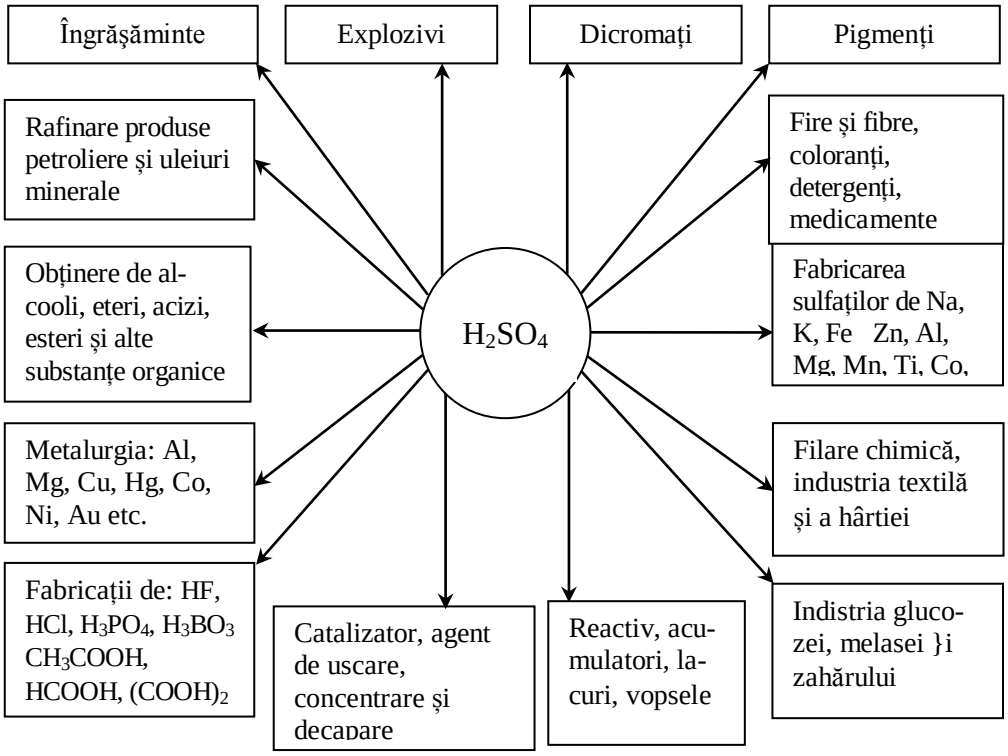

Îngrăşăminte
Explozivi
Dicromaţi
Pigmenţi
Rafinare produse petroliere şi uleiuri minerale
Fire şi fibre, coloranţi, detergenţi, medicamente
Obţinere de alcooli, eteri, acizi, esteri şi alte substanţe organice
H2SO4
Fabricarea sulfaţilor de Na, K, Fe Zn, Al, Mg, Mn, Ti, Co,
Metalurgia: Al, Mg, Cu, Hg, Co, Ni, Au etc.
Filare chimică, industria textilă şi a hârtiei
Fabricaţii de: HF, HCl, H3PO4, H3BO3 CH3COOH, HCOOH, (COOH)2
Catalizator, agent de uscare, concentrare şi decapare
Reactiv, acumulatori, lacuri, vopsele
Indistria glucozei, melasei }i zahărului

Fig. 4.1 Principalele utilizări ale acidului sulfuric

organici, alchilarea şi polimerizarea alchenelor etc.), un agent de uscare a gazelor şi de concentrare a unor acizi (HNO_3, HCl etc.).

Datorită multiplelor sale întrebuinţări, consumul de acid sulfuric este considerat ca un indicator preţios în aprecierea nivelului de dezvoltare industrială al unei ţări.

Acidul sulfuric anhidru este un lichid uleios incolor, cu greutatea specifică de 1,8305 g/cm^3 la 20°C, cu temperatura de topire +10,45°C şi temperatura de fierbere 296,2°C la presiunea de 760 mm Hg.

Acidul sulfuric este stabil din punct de vedere termodinamic până la circa 200°C; la temperaturi mai ridicate se descompune conform reacţiei:

$$H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + H_2O \qquad (4.1)$$

Acidul sulfuric este solubil în apă în orice proporţie. De asemenea, acidul sulfuric formează cu apa hidraţi: $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ iar cu trioxidul de sulf, combinaţii de tipul $4\,H_2SO_4 \cdot SO_3$, $H_2SO_4 \cdot SO_3$ şi $H_2SO_4 \cdot 2\,SO_3$.

Se deosebesc următoarele tipuri de acid sulfuric:

– acid sulfuric *tehnic*, care se comercializează ca: acid sulfuric de turnuri cu un conţinut minim de 75% H_2SO_4; acid sulfuric concentrat cu un conţinut minim de 92,5% H_2SO_4; *oleum*, acid sulfuric cu un conţinut de minim 20% SO_3;

– acid sulfuric *de acumulatoare* cu un conţinut de 92 – 94% H_2SO_4;

– acid sulfuric *reactiv* cu un conţinut de 93,5 – 95,6% H_2SO_4.

4.2 Procedee industriale

În vederea obţinerii acidului sulfuric, în condiţii economice, fazele principale ale procesului sunt următoarele:

– pregătirea materiilor prime;

– obţinerea, purificarea şi uscarea gazelor sulfuroase;

– oxidarea catalitică a dioxidului de sulf;

– absorb]ia trioxidului de sulf;

– valorificarea deşeurilor şi gazelor reziduale.

Dependent de materia primă şi de gradul său de transformare, de interacţiunea dintre faze şi modalitatea realizării separate a acestora, de mărimea productivităţii şi scăderea costurilor de producţie, de diminuarea poluării mediului înconjurător cu dioxid de sulf, s-au conceput diferite variante de procedee tehnologice ale procesului, dintre care se prezintă procedeul cu nitroză (în camere de plumb) şi de contact.

4.2.1 Procedeul cu nitroză

Procedeul cu nitroză se bazează pe oxidarea preponderentă a dioxidului de sulf în fază lichidă, în cataliză omogenă, folosind oxizi de azot superiori cu transportori de oxigen cu următoarea succesiune de procese chimice:

– procesul de ardere a minereului cu sulf şi oxidare a dioxidului de sulf ob]inut cu oxizi de azot superiori;

– procesul de absorbţie a oxizilor de azot superiori în acidul sulfuric H_2SO_4, cu formarea solu]iei sulfat acid de nitrozil $HONSO_4$, numită nitroză:

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 \rightleftharpoons 2HONSO_4 + H_2O \qquad (4.2)$$

$$H_2SO_4 + 2NO_2 \rightleftharpoons HONSO_4 + HNO_3 \qquad (4.3)$$

– procesul de absorbţie şi oxidare a dioxidului de sulf de către produşii de hidroliză ai nitrozei şi formarea acidului sulfuric:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 \qquad (4.4)$$

$$2\ HONSO_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2O_3 + 2\ H_2SO_4 \quad (4.5)$$

$$H_2SO_3 + N_2O_3 \rightleftharpoons 2\ NO + H_2SO_4 \quad (4.6)$$

Parţial SO_2 se oxidează în fază gazoasă la SO_3 după reacţia:

$$SO_2 + N_2O_3 \rightleftharpoons SO_3 + 2\ NO \quad (4.7)$$

după care SO_3 se absoarbe în apă, formând acid sulfuric.

– denitrarea, adică desorbţia oxidului de azot din acidul sulfuric urmată de oxidarea sa în fază gazoasă cu oxigenul din aer sau cu dioxidul de azot:

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \quad (4.8)$$

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \quad (4.9)$$

după care procesul se repetă.

Ciclul procesului se poate reprezenta şi prin următoarele reac]ii:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO + NO_2 + H_2O} NOHSO_4 + H_2O \xrightarrow[NO + NO_2]{} 2\ H_2SO_4 \quad (4.10)$$

$$NOHSO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HNO_2 \quad (4.11)$$

$$3\ HNO_2 = HNO_3 + 2\ NO + H_2O \quad (4.12)$$

$$NO + ½\ O_2 \rightarrow NO_2 \quad (4.13)$$

Prin procedeul cu *nitroză* se obţine acid sulfuric de *cameră* (confecţionată din plumb, când concentraţia H_2SO_4 este < 75% şi t sub 353 K) sau de *turnuri* (de producţie, absorbţie, oxidare, confecţionate din oţel când concentra]ia H_2SO_4 > 75%) în condiţii avantajoase, cum sunt: cost de produc]ie scăzut, grad mărit de utilizare a sulfului, flexibilitate mare la debitul şi concentraţia în SO_2 a gazelor sulfuroase.

Întrucât se obţine un acid diluat (maxim 76 – 78% H_2SO_4) care conţine impurităţi provenite din materia primă şi oxizi de azot, la care se adaugă productivitatea scăzută şi coroziunea avansată a instalaţiei, procedeul cu nitroză a devenit necompetitiv.

4.2.2 Procedeul de contact

Obţinerea acidului sulfuric prin procedeul de contact urmăreşte mărirea conversiei în faza de oxidare şi diminuarea poluării mediului înconjurător.

În general se utilizează un procedeu de dublă cataliză şi dublă absorbţie a trioxidului de sulf format, folosind catalizatori superactivi.

4.2.2.1 Pregătirea materiilor prime

Principalele materii prime folosite pentru fabricarea acidului sulfuric sunt: sulful elementar, pirita Fe_2S, calcopirita $CuFeS_2$, blenda ZnS, calcozina Cu_2S, galena PbS, mispichel AsFeS, minereuri de sulf (sulfat de calciu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ = = gips, sulfat feros $FeSO_4$, sulfatul de magneziu $MgSO_4$ etc.).

Sulful elementar poate fi obţinut din:

– zăcăminte de sulf nativ, prin topirea cu abur în autoclave sau în cuptoare cu camere, prin distilare în cuptoare rotative, prin extracţie cu solvenţi organici sau prin procedeul tuburilor concentrice utilizate pentru zăcămintele la adâncimi de 150 – 200 m. Prin tubul exterior se pompează abur 160 – 170°C care topeşte sulful, prin tubul interior se comprimă aer, care ridică la suprafaţă sulful topit prin tubul mijlociu;

– gaze cu conţinut de acid sulfhidric prin procedeul Claus, pentru gazele cu conţinut de peste 30% H_2S, în două etape:

$$2H_2S + 3O_2 \xrightarrow{900^oC} 2SO_2 + 2H_2O \qquad (4.14)$$

$$2\,H_2S + SO_2 \xrightarrow{300^oC} 3\,S + 3H_2O \qquad (4.15)$$

sau procedeul Lucas pentru gazele cu conţinut scăzut în H_2S şi alţi compuşi cu sulf (CS_2, COS) în trei etape:

$$H_2S + 2\,O_2 \rightarrow SO_3 + H_2O \qquad (4.16)$$

$$SO_3 + C \xrightarrow{500^oC} SO_2 + CO \qquad (4.17)$$

$$Na_2HPO_4 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + NaHSO_3 \qquad (4.18)$$

Pirita se găseşte sub forma de pirită obişnuită, de flotaţie şi pirită carboniferă.

4.2.2.2 Obţinerea şi purificarea dioxidului de sulf

Dioxidul de sulf se obţine prin:

– arderea sulfului sau a hidrogenului sulfurat în cuptoare rotative, ciclonice sau prin pulverizare:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (4.19)$$

$$H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2 \qquad (4.20)$$

– prăjirea piritei sau a celorlalte sulfuri în cuptoare cu strat fluidizat, cuptoare în suspensie sau cuptoare ciclonice, la t = 250–700°C:

$$4FeS_{2(s)} \rightarrow 4FeS_{(s)} + 4S_{(s)} \quad (4.21)$$

$$4S_{(s)} \rightarrow 4S_{(g)} \quad (4.22)$$

$$4S_{(g)} + 4O_{2(s)} \rightarrow 4SO_{2(g)} \quad (4.23)$$

$$4FeS_{(s)} + 7O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} + 4SO_{2(g)} \quad (4.24)$$

adică reacţia globală a procesului este:

$$2FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad (4.25)$$

Începând cu temperatura de 300°C poate avea loc şi reacţia:

$$FeS + 2\ O_2 \rightarrow FeSO_4 \quad (4.26)$$

sau la 600°C reacţiile:

$$3\ FeS_2 + 8\ O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6\ SO_2 \quad (4.27)$$

$$FeS_2 + 16\ Fe_2O_2 \rightarrow 11\ Fe_3O_4 + 2\ SO_2 \quad (4.28)$$

$$SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3 \quad (4.29)$$

$$Fe_2O_3 + 3\ SO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \quad (4.30)$$

respectiv, obţinerea seleniului sau telurului, volatili ca impurităţi care însoţesc gazele de ardere, când sunt prezenţi şi dioxizii de seleniu şi telur alături de pirită.

– reducerea sulfaţilor naturali cu cărbune:

$$CaSO_4 + C \xrightarrow{900^oC} CaS + 2CO_2 \quad (4.31)$$

$$CaS + 3CaSO_4 \xrightarrow{1200^oC} 4CaO + 4SO_2 \quad (4.32)$$

$$2\ CaSO_4 + C \rightarrow 2\ CaO + 2\ SO_2 + CO_2 \quad (4.33)$$

Gazele sulfuroase provenite din arderea sulfului nu conţin practic impurităţi, ci numai vapori de apă, şi deci nu necesită operaţia de purificare. Uscarea lor, prin contactare cu acid sulfuric concentrat se face la temperatură joasă.

Gazele sulfuroase provenite de la prăjirea piritelor şi sulfurilor metalelor neferoase în cuptorul cu strat fluidizat trebuie purificate prin procedee mecanice şi electrice utilizând multicicloanele şi filtrele electrice. În filtrele electrice se produce ionizarea gazului într-un spaţiu redus situat în jurul unui electrod filiform (electrod

"corona"), la o diferenţă de potenţial de 50 – 70 kV. Electrodul filiform este plasat într-un tub metalic, care constituie al doilea electrod. Spaţiul de ionizare este marcat printr-o luminiscenţă caracteristică – observabilă cu ochiul liber – (efect "corona"). Întrucât gazele sulfuroase conţin SO_3 şi vapori de apă, temperatura lor nu trebuie să coboare sub punctul "de rouă", deoarece acidul sulfuric condensează şi corodează instalaţia. În acest scop se menţine o temperatură între 320 – 450°C.

Purificarea avansată se bazează pe teoria formării ceţii de acid sulfuric. La răcirea bruscă a gazelor, vaporii de H_2SO_4 condensează în volum formând ceaţa. Centrii de condensare iniţiali sunt particulele solide de As_2O_3 şi selen elementar formate prin răcire şi care ulterior se dizolvă în ceaţa de H_2SO_4. Suprafaţa totală a particulelor de ceaţă este foarte mare şi de aceea în ele se dizolvă cantităţi mari de As_2O_3, Se şi alte impurităţi ce se separă împreună. Din acest motiv gazele sulfuroase se stropesc cu soluţie de H_2SO_4, când la răcire bruscă impurităţile se dizolvă parţial în soluţie, dar cea mai mare parte a acestora trece în ceaţă, punându-se problema reţinerii picăturilor formate cu ajutorul filtrelor electrice umede sau filtrelor speciale (site de fibră de sticlă sau teflon, material poros).

Gazele provenite de la purificarea umedă sunt saturate cu vapori de apă la 35 – 40°C , ceea ce corespunde unui conţinut de 40 – 50 g apă/m^3N gaz. Pentru a evita formarea în continuare a ceţii şi a pierderilor mari de H_2SO_4 , conţinutul de apă trebuie redus sub 0,1 g apă/m^3N gaz. Acidul sulfuric rezultat atacă conductele formând sulfat feros, care se depune sub formă de crustă pe stratul de catalizator. Ceaţa care nu s-a condensat, fiind foarte greu de reţinut, este evacuată în atmosferă odată cu gazele reziduale, poluând mediul ambiant.

Uscarea gazelor sulfuroase se realizează prin spălare cu H_2SO_4 94% la 40°C sau cu H_2SO_4 96% la 60°C, un foarte bun deshidratant, datorită valorii scăzute a tensiunii de vapori deasupra soluţiilor lor, fapt care contribuie la reducerea cantităţii de ceaţă din gaze.

În figura 4.2 este prezentată schema unei instalaţii de purificare şi uscare a gazelor în fabricile moderne de acid sulfuric. Gazele sulfuroase calde sunt desprăfuite grosier în două trepte în cicloanele 1 şi 2 şi fin în filtrul electric 3, după care intră în turnul 5 de spălare şi răcire, stropit cu acid diluat (18 – 20% H_2SO_4), din rezervorul 7, cu pompa 7, apoi în răcitorul orizontal 8 şi filtrele electrice umede 9 şi 10. În turnul cu umplutură 5 are loc răcirea şi spălarea gazelor de ultimele cantităţi de praf şi absorbţia parţială a trioxidului de arsen şi seleniului elementar. În răcitorul indirect de gaze 8 are loc condensarea As_2O_3 care nu a fost reţinut în acidul de spălare, creşterea particulelor de ceaţă şi condensarea vaporilor de apă. Pe serpentinele răcitorului (răcite cu apă) se depune As_2O_3, care se colectează periodic prin spălare. Prin folosirea acestui răcitor indirect se reduc cheltuielile de investiţie şi exploatare faţă de schema clasică, deoarece asemenea aparate sunt mai ieftine şi mai simple ca turnurile.

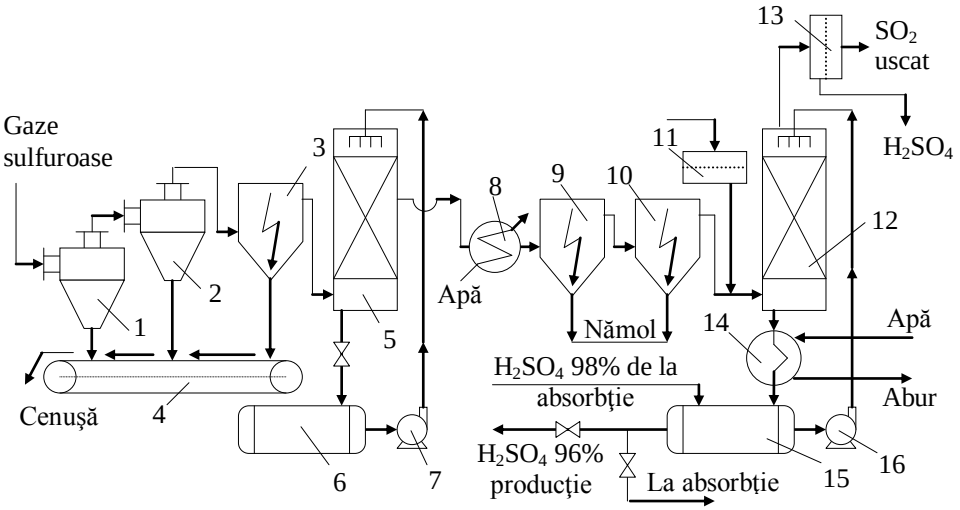


Fig. 4.2 Schema tehnologică de purificare şi uscare a gazelor sulfuroase

Datorită vitezei mari de curgere a gazului, se realizează un transfer termic eficient, micşorându-se suprafaţa totală de răcire la purificarea gazelor. În filtrele electrice umede 9 şi 10 se reţin cantitativ picăturile de ceaţă. Prin decantoare şi răcitoare cu agitare (nefigurate în schemă) se separă din acidul diluat substanţele dizolvate. Cenuşa 4 şi nămolul colectat se dirijează la valorificarea elementelor componente. în turnul de spălare vertical 5, temperatura gazelor scade de la 320°C la 70 – 80°C şi conţinutul de praf de la 0,2 g/m^3N gaz la 0,05 mg/m^3N gaz. La viteze de curgere a gazului de peste 25 m/s se produce o dispersare puternică a picăturilor de acid, fapt ce determină re]inerea aproape completă a prafului şi impurităţilor (As_2O_3, Se etc.).

Înainte de uscare, gazele sulfuroase umede se diluează cu aer prin filtrul 11 până la un conţinut de 7% SO_2. Gazele umede se circulă în contracurent cu acidul sulfuric 96% în turnul cu umplutură 12. Absorbţia de apă în acid are loc cu degajare de căldură, provocând încălzirea puternică a acidului, scăderea gradului de absorbţie şi mărirea coroziunii. Pentru a evita creşterea temperaturii peste limita admisă (58 – 60°C) se alege debitul de stropire al acidului la valori mari (11 – 12 m^3/m^2h) încât să se asigure o scădere a concentraţiei acidului de cel mult 0,3 – 0,4% la o singură trecere. În rezervorul 15 se introduce continuu H_2SO_4 98%, provenit de la absorbţia SO_3, pentru reglarea concentraţiei acidului de stropire la valoarea iniţială de 96%. Răcirea acidului se face în răcitorul 14, stropit cu apă, iar recircularea lui cu pompa 16. Excesul de acid 96% este scos ca producţie sau este

retrimis în instalaţia de absorbţie a trioxidului de sulf. Gazele părăsesc turnul 12 la o temperatură de maximum 60°C. Picăturile de acid antrenate cu gazele evacuate sunt reţinute în filtrul de gaze 13. Gazele sulfuroase uscate conţin în jur de 0,1 g apă/m^3 şi 0,002 g ceaţă/m^3 gaz, putând fi alimentate direct în instalaţia de oxidare catalitică a dioxidului de sulf, sub denumirea de gaze sulfuroase reci.

4.2.2.3 Oxidarea catalitică a dioxidului de sulf

Oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf are loc după reacţia:

$$SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (4.34)$$

Pentru mărirea vitezei de reacţie, procesul de oxidare al dioxidului de sulf este condus catalitic într-o *instalaţie de contact*. Catalizatorii pot fi de platină sau pe bază de oxizi ai metalelor.

Catalizatorii de platină sunt formaţi din platină fin dispersată pe diferite suporturi: azbest ($CaO \cdot 3\ MgO \cdot 4\ SiO_2$), silicagel etc. şi sunt foarte activi, dar au dezavantajul că sunt foarte scumpi şi foarte sensibili la otrăvuri.

Catalizatorii de bază de diferiţi oxizi metalici (sub formă de pulbere), cum sunt: Cr_2O_3, SnO_3, TiO_2, CuO, Fe_2O_3, V_2O_5 etc., au o activitate catalitică foarte redusă.

Viteza de oxidare a dioxidului de sulf variază cu temperatura, dar în timp ce gradul de echilibru al oxidării SO_2 scade cu ridicarea temperaturii, constanta de viteză a reacţiei creşte.

În figura 4.3 se redă curba variaţiei gradului de transformare a SO_2 în SO_3 pe catalizator de vanadiu, în funcţie de timpul de contact, la 475°C şi la o compoziţie a gazului de ardere de 7% SO_2 şi 11% O_2 .

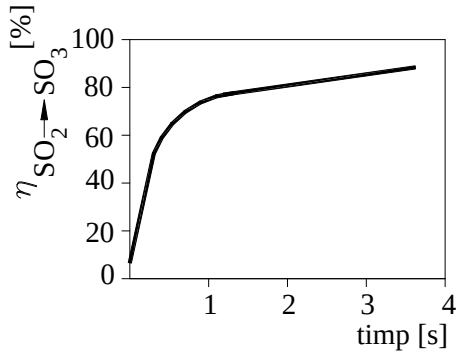


Fig. 4.3 Curba varia]iei gradului de oxidare a SO_2 la SO_3 pe catalizator de vanadiu în func]ie de timpul de contact

Din diagramă rezultă că, pentru oxidarea a 65% dioxid de sulf este nevoie de 0,5 s, următoarele 20% din cantitatea de dioxid de sulf se oxidează în decurs de 1 s, iar pentru oxidarea următoarelor 6 – 7 % SO_2 este nevoie de 2 s.

În figura 4.4 se reprezintă variaţia vitezei de reacţie funcţie de temperatură. Se constată că viteza reprezintă o valoare maximă la o anumită temperatură pentru un anumit grad de oxidare. Pe măsură ce gradul de oxidare se măreşte, temperatura la care viteza are valoare maximă, scade.

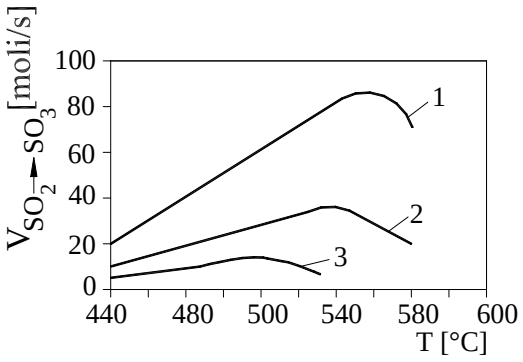


Fig. 4.4 Curba varia]iei vitezei de oxidare a SO_2 la SO_3, în funcție de temperatură, la diferite grade de oxidare
1 - 70%; 2 - 80%; 3 - 90%

Rezultă că procesul de oxidare va decurge cu viteză maximă dacă este condus la temperatura optimă, conform curbei temperaturii optime.

La începutul procesului, când sistemul este departe de echilibru, reacţia se desfăşoară repede şi la temperaturi mai joase. De aceea este suficient să se încălzească gazul la 450°C, înainte de a ajunge în zona catalitică. Datorită căldurii de reacţie degajate, temperatura se ridică la circa 600°C, ulterior este necesară evacuarea rapidă a căldurii, pentru ca temperatura să scadă din nou la 450°C. La un astfel de regim termic, durata procesului se scurtează de două ori faţă de procesul izoterm la 450°C, respectiv de 4 s.

Instalaţia de contact constă din aparatul de contact, convertoare de tip Monsanto, care sunt reactoare adiabatice cu răcire indirectă în schimbătoare de căldură exterioare folosind pentru răcire un amestec de gaze sulfuroase reci şi calde, care astfel se preîncălzesc până la temperatura necesară alimentării în primul strat de catalizator.

În figura 4.5 se reprezintă schema de principiu (a) și diagrama de lucru (b) a unui reactor Monsanto cu patru straturi de catalizator care utilizează gaze sulfuroase provenite de la arderea piritei sau sulfurilor neferoase. Este varianta cea mai folosită în fabricile de acid sulfuric din]ara noastră. Gazele sulfuroase reci, cu

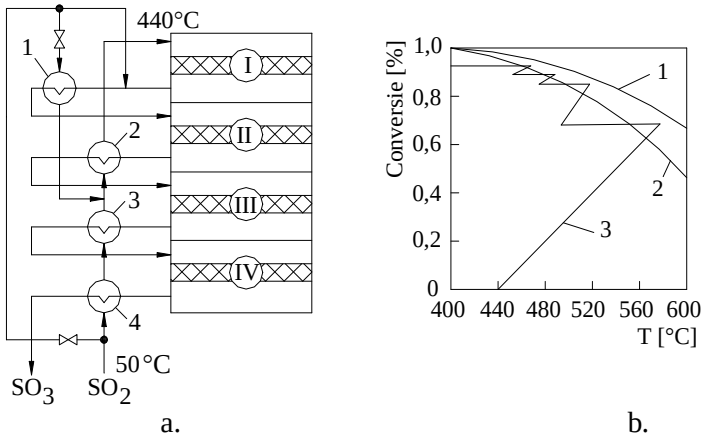


Fig. 4.5 a. Schema de principiu a unui reactor adiabatic pentru oxidarea gazelor sulfuroase, cu răcire mixtă a gazelor după straturile cu catalizator I - IV ; 1 - 4 schimbătoare de căldură; b. Diagrama de lucru a reactorului: 1 - curba de echilibru; 2 - curba temperaturilor optime; 3 - diagrama de lucru efectivă

compozi]ie dată, trec succesiv prin schimbătoarele de căldură 4, 3, 2, 1, preîncălzindu-se de la 40–50 °C p$nă la temperatura de aprindere a catalizatorului, 440 °C.

Răcirea gazelor după stratul I se realizează într-un schimbător de căldură 1, în care se introduce o frac]iune mai mică din gazul rece (15 – 16 % din debitul total). În aceste condiții schimbătorul de căldură 1 este mai puțin solicitat termic, are o suprafață mai redusă, omogenizarea gazelor este mai bună, conversia după stratul I este de 75%, figura 4.5 b. %n acest fel, regimul termic (t = 590°C) al reactorului se reglează mai ușor.

În cel de-al doilea strat, conversia crește până la 88%, temperatura ajunge până la 510 °C, în cel de-al treilea strat conversia este de 94 %, temperatura de 460 °C, ca în cel de-al patrulea strat conversia să ajungă la 98 % și temperatura la 426 °C (compozi]ia gazului este de 7 % SO_2 și 11 % O_2).

Scăderea succesivă a temperaturii gazului între straturi asigură o conversie ridicată. Viteza de reacție scade pe măsura creșterii conversiei, datorită scăderii continue a concentra]iei reactan]ilor și a temperaturii de lucru. Așa se explică de ce în stratul I timpul de contact necesar ob]inerii unei conversii de 75% este de numai 0,4 s, pentru ca în straturile II, III și IV să crească succesiv la 0,9, 1,6 și 2,7 s, deși creșterile conversiei în aceste straturi sunt din ce în ce mai mici, figura 4.5 b.

Prin eliminarea trioxidului de sulf format înainte de ultima treaptă a convertorului se pot atinge conversii de până la 98%.

După ieşirea din ultima treaptă a convertorului, gazul SO_3 format trece printr-un schimbător de căldură 4, înainte de a trece în instalaţia de absorbţie a trioxidului de sulf.

Rezultă deci, că modificarea compozi]iei ini]iale a gazelor, precum şi a conversiei finale, atrage după sine o modificare corespunzătoare a regimului termic. Regimul termic trebuie modificat de asemenea pe măsura dezactivării catalizatorului. Când conversia finală scade sub valoarea impusă ini]ial se înlocuieşte catalizatorul.

Aparatele de contact sunt confecţionate din fontă antiacidă şi refractară sau din o]el protejat cu un strat de aluminiu, prevăzute la interior cu grătare de oţel pe care se află catalizatorul şi în care se realizează o conversie de circa 98%.

Pentru a evita contactul direct cu grătarul de oțel între stratul de catalizator și grătar se așază un strat de circa 50 mm din bucăți de cuarț de 12–15 mm. De asemenea, peste catalizator se depune un alt strat de cuarț de aceeași grosime și granulație, pentru a împiedica răcirea rapidă a catalizatorului în caz de oprire. În prima treptă a convertorului se află circa 20% din catalizator.

Schimbătoarele de căldură sunt de tip tubular, în care prin ţevi trece gazul fierbinte, iar prin spaţiul intertubular, în contracurent, gazul preîncălzit.

4.2.2.4 Absorbţia trioxidului de sulf din gazele catalizate

Reacţia trioxidului de sulf cu apa:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad (4.35)$$

decurge cu degajarea unei cantităţi considerabile de căldură. Trioxidul de sulf şi vaporii de apă reacţionează aproape instantaneu în faza gazoasă.

Viteza de absorbţie a trioxidului de sulf depinde de concentraţia acidului. Coeficientul maxim de absorbţie se obţine la folosirea unui acid cu concentraţia cuprinsă între 98,3 şi 99%, probabil datorită presiunii de vapori foarte scăzute a acidului la această concentraţie.

Apa nu se utilizează la absorbţia trioxidului de sulf, întrucât se formează ceaţă de acid sulfuric, care este imposibil de absorbit.

Gazul se răceşte la 60°C într-un răcitor tubular, trecând apoi succesiv prin două turnuri de absorbţie. Primul turn este stropit cu oleum, al cărui conţinut în SO_3 liber este cu circa 1% mai mic decât al produsului obţinut în instalaţie. În cel de-al doilea turn, gazele sunt stropite cu acid 98,3%. Concentraţia constantă a acidului în cele două turnuri se menţine prin adăugarea de apă în rezervoarele ce alimentează turnurile respective.

De asemenea în primul turn se introduce acidul rezultat în cel de-al doilea turn de absorb]ie, în cantitate echivalentă cu cantitatea de oleum scoasă din instalaţie. În felul acesta concentraţia oleumului în turn rămâne neschimbată.

În turnurile de absorbţie se captează până la 99% din trioxidul de sulf. Gazul evacuat conţine circa 0,1% SO_3 şi se trimite spre coş.

Oleumul cu conţinut ridicat de SO_3 liber, 60 – 65%, se obţine prin absorbţia unui gaz cu un conţinut mare de trioxid de sulf.

Prin încălzirea unui oleum de 20% se obţin vapori de trioxid de sulf aproape puri, care se absorb succesiv în oleum de 20% şi în acid de 98,3%. În acest caz, în primul turn se obţine oleum cu un procent ridicat de trioxid de sulf.

Turnurile de absorbţie sunt construite din tablă de oţel, căptuşite cu cărămizi antiacide şi umplute cu inele de gresie.

În cazul turnurilor de oleum, căptuşeala de cărămizi antiacide poate să lipsească.

În vederea distribuţiei acidului deasupra umpluturii, se utilizează cuve de distribuţie, prevăzute cu ţevi de distribuţie din porţelan sau gresie. Cuvele de distribuţie sunt confecţionate din oţel în cazul turnului de oleum, respectiv din fontă în cazul turnului de acid.

4.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Într-o linie de acid sulfuric există o serie de substanţe extrem de periculoase şi de aceea este necesară exigenţă sporită în respectarea tuturor regulilor tehnicii securităţii.

Praful de *pirită* sau de catalizator irită ochii şi căile respiratorii, putând duce la o otrăvire generală. Pentru captarea prafului se foloseşte o instalaţie de ventilaţie cu pâlnii locale. Personalul care lucrează în prezenţa prafului trebuie să poarte echipamentul de protecţie corespunzător, în special masca contra prafului.

Dioxidul de sulf atacă mucoasele căilor respiratorii, provocând răguşeală, dureri de piept, bronşite, îngreunează respiraţia; o expunere îndelungată este periculoasă. Este necesar ca utilajul să fie etanş pentru a preveni ieşirea gazelor sulfuroase. Personalul expus trebuie să poarte mască contra gazelor.

Acidul sulfuric provoacă, la contactul cu pielea distrugerea locală a ţesutului, deoarece deshidratează puternic şi acţionează asupra albuminelor organismului. Acidul sulfuric băut chiar într-o doză de 5 g provoacă o moarte dureroasă.

Trioxidul de sulf gazos atacă extrem de puternic mucoasele căilor respiratorii.

Din această cauză manipularea acestor substanţe trebuie făcută cu extrem de mare atenţie. Personalul trebuie să poarte îmbrăcăminte de protecţie, ochelari de protecţie şi mănuşi, în conformitate cu normele în vigoare. Pentru a se înlătura pericolul căderii în rezervoarele cu acid, sunt îngrădite locurile periculoase.

În cazul arsurilor cu acid sulfuric se tamponează bine suprafaţa respectivă cu o cârpă uscată, se spală cu foarte multă apă, după care se neutralizează urmele de acid cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 2%.

Eliminarea completă a noxelor din instalaţiile de concentrare a acidului sulfuric diluat se realizează cu ajutorul unor instalaţii operate sub vid. Instalaţiile de concentrare sub vid sunt echipate cu utilaje de oţel, căptuşit cu plumb şi cărămizi antiacide, cu schimbătoare de căldură din grafit, plumb, fontă silicioasă sau tantal. La concentrarea sub vid, toate produsele se evacuează din instalaţia în stare lichidă, evitându-se în acest fel poluarea atmosferică. Condensul cu conţinut de ape acide şi substanţe organice se supune unui "tratament" înaintea deversării în "emisari".

Pentru a reduce viteza de coroziune, alegerea raţională a materialelor de construcţie a utilajelor necesare se face în raport cu agresivitatea mediului.

5. TEHNOLOGIA AMONIACULUI ŞI A ACIDULUI AZOTIC

5.1 Considerații generale în tehnologia amoniacului

Dintre compuşii anorganici cu azot, amoniacul prezintă o importanţă deosebită, datorită numeroaselor sale utilizări, după cum se constată din schema din figura 5.1.

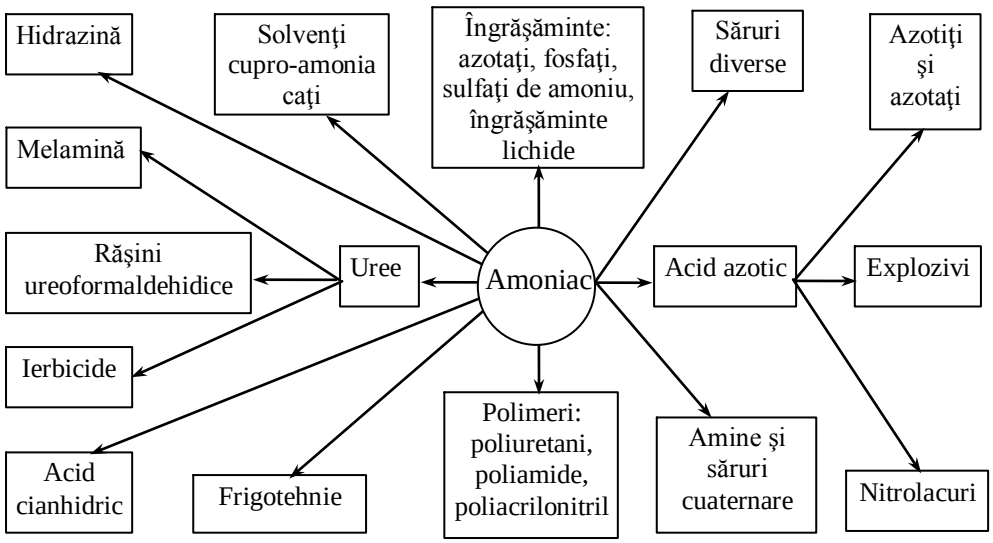


Fig. 5.1 Principalele utilizări ale amoniacului

Sorturile de amoniac comercializate sunt reglementate de STAS 448 – 64, conform căruia amoniacul se livrează în stare lichefiată în recipienţi de oţel sau sub formă de soluţii cu concentraţia de 20% şi 25% în butoaie de oţel, cisterne sau sticle.

În ultimele trei decenii capacitatea de producţie a instalaţiilor de amoniac a crescut de la 50 NH_3 t/zi la 1000, 2000 sau chiar 3000 t NH_3/zi. Creşterea

capacităţii de producţie este determinată de înlocuirea compresoarelor cu piston cu compresoare centrifugale (turbocompresoare), care vehiculează debite mari de gaze prin reactorul de sinteză a amoniacului.

În ţara noastră există fabrici de amoniac în cadrul combinatelor chimice de la Făgăraş, Victoria, Piatra Neamţ, Roznov, Craiova, Tg. Mureş, Slobozia, Turnu Măgurele, Arad şi Bacău.

La fabricarea amoniacului se utilizează ca ***materii prime***: *azot şi hidrogen*. *Azotul* se obţine din aer, prin procedee fizice şi chimice. Un procedeu fizic utilizat este distilarea fracţionată a aerului lichid. Dintre procedeele chimice se aminteşte arderea parţială a hidrogenului sau a hidrocarburilor cu aer. Rezultă un amestec de azot cu hidrogen, oxizi de carbon şi apă. *Hidrogenul* se poate obţine prin gazeificarea combustibililor, conversia metanului şi a gazelor naturale, electroliza apei şi din diverse procese de prelucrare ale produselor petroliere.

Fazele principale ale tehnologiei amoniacului sunt:

– conversia hidrocarburilor uşoare (metan şi omologi), pentru obţinerea gazului de sinteză brut;

– purificarea gazului brut;

– sinteza propriu-zisă.

5.1.1 Conversia catalitică a hidrocarburilor

Procedeul industrial cel mai răspândit astăzi pe plan mondial, pentru obţinerea hidrogenului şi a gazelor necesare sintezei amoniacului, este *conversia catalitică a metanului şi a omologilor săi*.

• În procesul de conversie a metanului şi a omologilor săi are loc, în prima fază, oxidarea incompletă la oxid de carbon şi hidrogen la temperaturi ridicate, cu ajutorul unor agenţi oxidanţi (vapori H_2O, O_2, CO_2 sau amestecul lor), după următoarele reacţii:

$$CH_4 + H_2O_{(v)} \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad (5.1)$$

$$CH_4 + ½\ O_2 \rightleftharpoons CO + 2\ H_2 \qquad (5.2)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + H_2 \qquad (5.3)$$

Conversia cu CO_2 se utilizează pentru obţinerea gazului de sinteză necesar, de exemplu, la fabricarea metanolului, precum şi atunci când se dispune de CO_2.

• Oxidul de carbon reacţionează cu vaporii de apă, în cea de-a doua fază, deteminând conversia CO-ului la CO_2 şi H_2, la temperaturi mai scăzute:

$$CO + H_2O_{(v)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (5.4)$$

Reacţia are loc atât în procesul de conversie al hidrocarburilor gazoase, cât şi ca fază separată în procesul tehnologic de obţinere a gazului brut, în vederea reducerii cantităţii de oxid de carbon din gaze, care necesită, pentru purificare, procedee dificile şi costisitoare. Totodată prin conversia CO are loc şi creşterea conţinutului de hidrogen în amestecul gazos.

• În afara celor două reacţii, în cazul utilizării unui exces de vapori de apă, oxidarea metanului poate avea loc direct conform următoarei reacţii:

$$CH_4 + 2H_2O_{(v)} \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 \qquad (5.5)$$

Acest lucru nu se poate realiza practic, deoarece la temperaturi joase, produşii de reacţie conţin un procent ridicat de metan neconvertit, iar la temperaturi ridicate un conţinut mare de oxid de carbon. De aceea, în practică, conversia gazului metan se realizează în două faze.

Pentru desfăşurarea reacţiei de conversie a metanului sunt utilizaţi *catalizatori* pe bază de nichel şi de cobalt (la temperaturi de 650–1000°C, cu un conţinut de 4–6%) cu adaos de diferiţi *activatori* (1%) ca, oxid de aluminiu, de magneziu, de zirconiu, de toriu. Catalizatorii pe bază de nichel sunt preferati, deoarece au o activitate mai ridicată, un cost mai scăzut şi datorită reversibilităţii reacţiei de otrăvire cu H_2S:

$$NiS + H_2 \rightleftharpoons Ni + H_2S \qquad (5.6)$$

$$NiS + H_2O \rightleftharpoons NiO + H_2S \qquad (5.7)$$

Acţiunea catalitică o excercită nichelul metalic, obţinut prin reducere. Ca *suport* al catalizatorului se poate utiliza ciment Portland, magnezit, argilă, oxid de aluminiu şi oxid de magneziu.

Gazele supuse conversiei catalitice şi care conţin compuşi cu sulf constituie o otravă puternică pentru catalizatorii folosiţi. Sulful se găseşte în gazele naturale, în general, sub formă de sulfură de carbon (CS_2), oxisulfură de carbon (COS), tiofen (C_4H_4S), metilmercaptan (CH_3SH), etilmercaptan (C_2H_5SH) etc.

Dintre numeroasele metode de eliminare a compuşilor organici cu sulf se aminteşte purificarea catalitică. Procesul are loc în două faze. În prima, se produce transformarea catalitică a combinaţiilor organice ale sulfului în combinaţii anorganice, iar în faza a doua, eliminarea din gaze a hidrogenului sulfurat şi a dioxidului de sulf, formaţi în prima fază.

În faza de transformare catalitică au loc:

– Reacţii de hidrogenare:

$$CS_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2S \qquad (5.8)$$

$$COS + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2S \qquad (5.9)$$

$$C_4H_4S + 4H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S \qquad (5.10)$$

– Reacţii de oxidare:

$$CS_2 + 3\,O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2\,SO_2 \qquad (5.11)$$

$$COS + 3/2\,O_2 \rightleftharpoons CO_2 + SO_2 \qquad (5.12)$$

– Reacţii de hidroliză:

$$CS_2 + H_2O \rightleftharpoons COS + H_2S \qquad (5.13)$$

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S \qquad (5.14)$$

$$CS_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2\,H_2S \qquad (5.15)$$

Catalizatorii folosiţi în procesul de desulfurare sunt catalizatori pe bază de nichel, oxizi de fier alcalinizaţi, oxizi de cobalt şi de molibden. Procesul de desulfurare are loc la 350–400°C şi la presiune atmosferică.

Conversia catalitică a metanului se realizează prin procedee într-o singură treaptă şi prin procedee în două trepte. În funcţie de presiunea la care se desfăşoară procesul, se deosebesc: procedee la presiuni joase (1,7–1,9 atm.) şi la presiuni ridicate (20–40 atm.).

Gazul brut de la conversia metanului se purifică prin metode bazate pe adsorbţie fizică, pe adsorbţie chimică (chemosorbţie) sau prin reacţie catalitică (metanizare) când au loc reacţiile (t = 150–350°C, catalizator de Ni–Cr_2O_3):

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (5.16)$$

$$CO_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O \qquad (5.17)$$

$$½\,O_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad (5.18)$$

$$CO + ½\,O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad (5.19)$$

CH_4 rămâne în gazul de sinteză, ca balast, vaporii de apă se elimină prin condensare, iar CO_2 prin absorbţie.

5.1.2 Sinteza amoniacului

Reacţia de bază a procedeului de obţinere a amoniacului este:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.20)$$

Conform principiului lui Le Châtelier, pentru a obţine randamente cât mai bune în amoniac, trebuie să se lucreze la temperaturi joase (450–500°C) şi presiuni

ridicate (100 – 1000 atm.). Catalizatorii utilizaţi sunt pe bază de fier (obţinuţi prin reducerea magnetitei – Fe_3O_4) şi molibden (15–40%), activaţi cu diferiţi promotori pe bază de oxizi: Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, K_2O, CaO, MgO etc. Un rol important îl prezintă şi viteza volumetrică optimă a gazului, care reprezintă volumul de amestec gazos, ieşit din reactorul de sinteză, raportat la m^3 catalizator pe oră [$m^3/m^3 \cdot h$ sau h^{-1}ț. Alegerea unei viteze volumetrice optime se face în funcţie de temperatura de lucru, de timpul de contact şi de prezenţa unor gaze inerte, nedorite în gazul de sinteză. În general în industrie se lucrează la viteze volumetrice cuprinse între 15000 – 90000 h^{-1}.

Sinteza amoniacului este un caz tipic de cataliză eterogenă, care se desfăşoară în mai multe etape:

– difuzia azotului şi hidrogenului din gaz pe suprafaţa granulelor de catalizator şi pătrunderea în porii acestora;

– adsorbţia gazului de către catalizator;

– reacţia dintre hidrogen şi azot pe suprafaţa catalizatorului. În această reacţie, în conformitate cu teoria electronică, azotul acceptă electroni de la catalizator, iar hidrogenul cedează electroni catalizatorului. Acest schimb de electroni între reactanţi şi substrat, conduce la formarea succesivă a compuşilor imidici (NH), aminici (NH_2) şi în final a amoniacului (NH_3). Dacă se lucrează cu un catalizator de fier, formarea amoniacului este redată de următorul mecanism:

$$N_2 + 2Fe \rightarrow 2\,Fe - N_{ads.} \quad (5.21)$$

$$H_2 + 2\,Fe \rightarrow 2\,Fe - H_{ads.} \quad (5.22)$$

$$N_{ads.} + H_{ads.} \rightarrow NH_{ads.} \text{ (imidă)} \quad (5.23)$$

$$NH_{ads.} + H_{ads.} \rightarrow NH_{2ads.} \text{ (amină)} \quad (5.24)$$

$$NH_{2ads.} + H_{ads.} \rightarrow NH_{3ads.} \text{ (amoniac)} \quad (5.25)$$

$$NH_{3ads.} \rightarrow NH_{3desorb.} \quad (5.26)$$

– desorbţia amoniacului format şi difuziunea sa în volumul de gaz. Stadiul amoniacului care determină viteza de reacţie este procesul de adsorbţie chimică a azotului pe suprafaţa catalizatorului.

Procedeele care se utilizează pentru sinteza amoniacului se desfăşoară la :

- presiune joasă: 100 – 200 atm. şi t = 450 – 500°C;
- presiune medie: 280 – 320 atm. şi t = 480 – 500°C;
- presiune înaltă: 450 atm. şi t = 520°C.

Cel mai modern procedeu de sinteză a amoniacului la presiune joasă este *procedeul Kellog*, care asigură o recuperare avansată a căldurii din sistem, figura 5.2. În figură este inclusă şi conversia metanului.

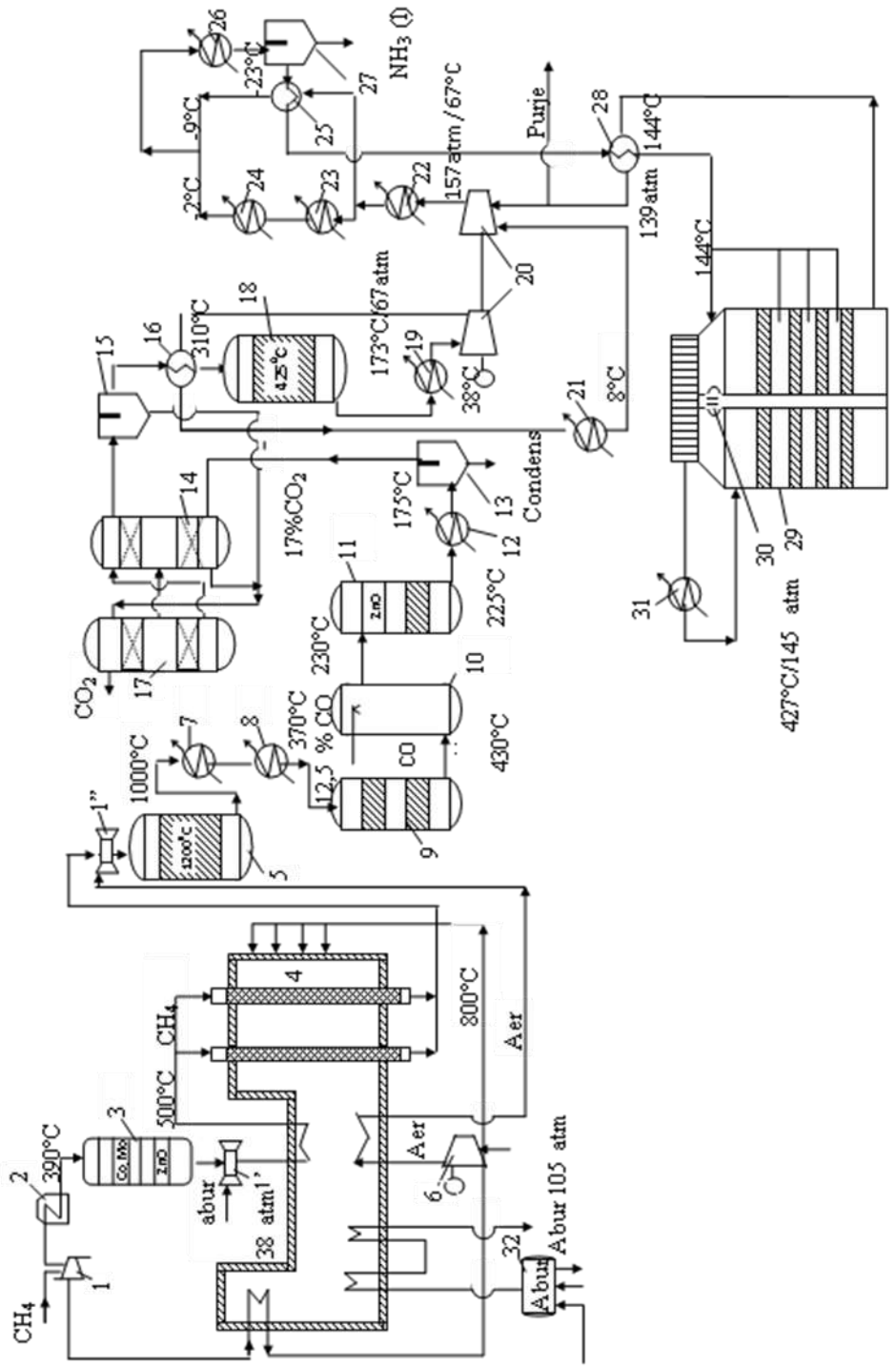


Fig. 5.2 Schema tehnologică de preparare a amoniacului după procedeul Kellog

Curentul de gaz metan este împărţit în două fluxuri, unul este trimis ca gaz de combustie pentru prima treaptă de conversie, iar al doilea este comprimat în compresorul 1, preîncălzit în cuptorul 2, la o temperatură de 390°C şi trecut în desulfuratorul 3, unde se îndepărtează sulful organic şi hidrogenul sulfurat din gazul metan. În desulfuratoare se găsesc la partea superioară straturile de catalizator pe bază de Co–Mo, iar în stratul de la partea inferioară se află ZnO.

Gazul metan desulfurat este amestecat cu abur supraîncălzit, în turbogeneratorul 1', în raport abur : gaz = 3,5 : 1. Amestecul metan - abur este preîncălzit până la 500°C într-o serpentină situată în zona de convecţie a reformerului 4 din reformarea primară, apoi este trecut în flux descendent prin tuburile catalitice, care sunt suspendate în zona de radiaţie a reformerului primar 4.

Conţinutul de metan netransformat, după treapta întâi, este în jur de 10%. Reformerul primar este încălzit cu arzătoare de metan, amplasate pe bolta zonei de radiaţie a cuptorului. Gazele arse, fierbinţi, sunt folosite pentru încălzirea preîncălzitoarelor de metan a amestecului de abur şi metan, a aerului, a apei pentru producerea aburului. Cazanul 32 serveşte la producerea aburului de 105 atm. Aburul supraîncălzit antrenează turbina de înaltă presiune a compresorului de sinteză 20. Totodată se obţine şi abur de presiune medie, care este folosit în procesul tehnologic, pentru antrenarea unor pompe şi compresoare. Gazul de reacţie cu o temperatură de 800°C intră în cuptorul de ardere finală (reformerul secundar) 5, unde se atinge o temperatură în jur de 1200°C. Aerul necesar arderii finale sau reformării secundare este comprimat în compresorul 6 şi preîncălzit într-o serpentină din zona de convecţie a reformerului 4, este amestecat cu gazul de reacţie în turbogeneratorul 1'' şi trecut în reformerul secundar 5. După treapta a doua de reformare, rămâne 0,3% metan netransformat, se obţine gazul brut de sinteză cu H_2, N_2, CO, CO_2 şi cel mult 0,5 % metan netransformat. Gazul brut cu o temperatură de 1000°C trece la două cazane recuperatoare 7 şi 8, de unde iese cu o temperatură de 370°C şi intră în treapta întâi de conversie a oxidului de carbon, în convertorul 9, în care se foloseşte catalizator de temperatură medie. Gazul, care conţine circa 12,7% CO, părăseşte convertorul 9 cu aproximativ 3% CO şi cu o temperatură de 430°C. Este răcit în continuare în saturatorul răcitor 10 până la 230°C, temperatură cu care intră în treapta a doua de conversie fină a CO pe catalizator de temperatură joasă. Convertorul 11 conţine în partea superioară un strat de ZnO, pentru reţinerea eventualelor urme de sulf, care ar putea otrăvi catalizatorul de temperatură joasă. Conţinutul de CO, la intrarea în treapta a doua de conversie, este de 3%, iar la ieşire de 0,5%. Gazul convertit este răcit de la 225°C la 175°C cu schimbătorul 12, iar în separatorul 13 se separă condensul format. Gazul de sinteză cu o temperatură de 82°C şi 28 atm. şi care conţine circa 17% CO_2 este trimis la coloana de absorbţie 14, pentru eliminarea de CO_2, unde este spălat cu o soluţie fierbinte de carbonat de potasiu şi dietanolamină, activată cu pentoxid de vanadiu (soluţie Carsol). Conţinutul de CO_2 rezidual în gazele puri-

ficate este de 0,1%. Coloana de absorbţie 14 conţine straturi cu umplutură ceramică, care permit realizarea unui contact intim al gazului cu soluţia absorbantă. Soluţia de spălare este introdusă în absorberul 14, la două nivele. La mijlocul coloanei se introduce soluţia parţial regenerată şi răcită, care reţine cea mai mare parte de CO_2 din gazul supus purificării, iar la partea superioară a absorberului se introduce soluţia complet regenerată, pentru a desăvârşi îndepărtarea CO_2 din gazul de sinteză. Soluţia epuizată, bogată în CO_2, se colectează la baza absorberului 14, fiind trimisă la partea superioară a coloanei 17 pentru regenerare. Desorbţia celei mai mari cantităţi de CO_2 are loc datorită reducerii presiunii. Restul de CO_2 se desoarbe din soluţie, trecând peste straturile de umplutură ceramică. Soluţia astfel regenerată se recirculă în coloana de absorbţie 14.

Gazul, liber de CO_2, este trimis la separatorul 15 şi apoi la schimbătorul 16, unde se preîncălzeşte la 310°C, temperatură cu care intră la aparatul de metanizare 18, umplut cu catalizator de oxid de nichel poros pe care are loc hidrogenarea oxizilor de carbon la 425°C.

Gazul de sinteză ($3H_2 + N_2$) purificat de oxizii de carbon, dar conţinând gaze inerte (CH_4, Ar etc.) este răcit de la 355°C în trei trepte: în răcitorul 19 este răcit până la 38°C, temperatură cu care intră în prima treaptă a turbocompresorului 20, de unde iese cu ~ 67 atm şi 173°C. Gazul este răcit în continuare în schimbătorul 16 şi în răcitorul 21, până la 8°C după care este trimis în treapta a doua de comprimare 20, unde întâlneşte gazul recirculat şi amoniacul gazos, care are 43°C şi 139 atm. Amestecul gazos comprimat la 157 atm. este răcit de la 67°C la 35°C în răcitorul cu apă 22 şi divizat în două fluide egale. Jumătate din cantitatea de gaz este răcită succesiv cu amoniac în răcitoarele 23, 24 până la –2°C. Cealaltă parte din gaz este răcită în schimbătorul 25 până la –9°C pe seama gazelor reci, care vin din separatorul 27. Cele două fluxuri de gaz se întâlnesc şi intră apoi în răcitorul de amoniac 26, unde se răcesc la –23°C. Din separatorul 27 este separat amoniacul lichid, iar gazul necondensat ($N_2 + H_2$) este trecut în schimbătorul 25 şi apoi în schimbătorul 28, unde preia căldura gazelor ce părăsesc coloana de sinteză 29 şi se preîncălzeşte la o temperatură de 144°C. Apoi intră în schimbătorul de căldură tubular 30 interior al coloanei de sinteză de tip Kellog 29. Coloana de sinteză are patru straturi de catalizator. Cu o temperatură de 427°C şi o presiune de 145 atm., gazul de sinteză intră în primul strat de catalizator. Gazul care părăseşte ultimul strat de catalizator, trece în schimbătoarele 30, 31 şi este folosit ca agent de răcire al spaţiului inelar dintre manta şi interiorul coloanei, fiind eliminat la partea inferioară a reactorului 29. În continuare gazul este trecut prin schimbătorul 28, răcindu-se până la 43°C, temperatură cu care intră în treapta a doua de comprimare a turbocompresorului 20. O parte din gazul de recirculare este purjat înainte de treapta a doua a turbocompresorului 20, atunci când concentraţia de gaze inerte depăşeşte limita admisă.

Coloana de sinteză tip Kellog este prezentată în figura 5.3. Coloana este formată dintr-o manta exterioară 1 în interiorul căreia se află cutia cu catalizator 2 şi schimbătorul de căldură tubular 3. Mantaua 1 se răceşte prin recirculaţia gazelor catalizate prin spaţiul inelar 4, după ce în prealabil se răcesc în schimbătorul de cărdură exterior 5. Catalizatorul este aşezat în patru straturi de înălţimi diferite. Primul strat este cel mai îngust, deoarece aici temperatura este cea mai ridicată şi în consecinţă viteza de reacţie cea mai mare. înălţimea straturilor de catalizator se alege astfel încât să se menţină temperatura optimă în masa catalitică.

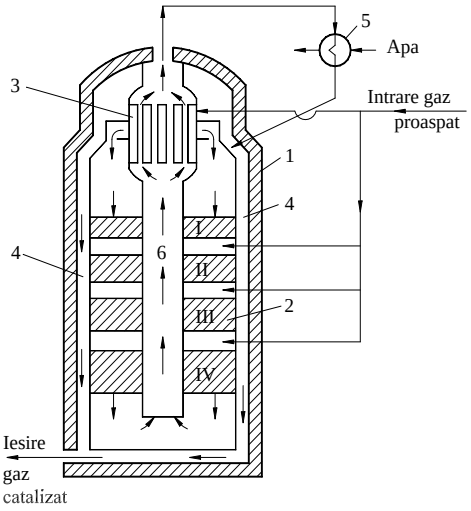


Fig. 5.3 Coloană de sinteză tip Kellog: 1 – manta; 2 – cutie cu catalizator; 3 – schimbător de căldură tubular; 4 – spaţiu inelar; 5 – răcitor; 6 – tub central; I, II, III, IV – strat de catalizator

Gazul proaspăt preîncălzit în schimbătorul 3 până la 427°C, se alimentează în primul strat de catalizator. Preîncălzirea se realizează pe seama gazelor catalizate provenite din ultimul strat, care circulă prin ţevile schimbătorului de căldură 3.

La ieşirea din straturile I, II şi III, în gazul catalizat se injectează gaz proaspăt rece, pentru a regla temperatura şi a reduce conţinutul de amoniac în masa de reacţie.

Instalaţiile de tip Kellog asigură un grad avansat de recuperare al resurselor energetice secundare. Astfel, prin recuperarea căldurilor deşeu, se obţine circa 190 t/h abur de 150 atm. şi 460°C. În acest mod se asigură atât alimentarea cu căldură a consumatorilor tehnologici, cât şi antrenarea majorităţii agregatelor rotative: compresoare, pompe, ventilatoare etc. Avantajele coloanei Kellog: reglarea foarte bună a temperaturii în coloană, mare flexibilitate în exploatare, elimină punctele “calde” din straturile catalitice, mărind astfel durata de

funcţionare a catalizatorului, grad avansat de recuperare a resurselor energetice secundare, consum redus de energie, capacităţi de producţie mari, 1000 – 3000 t NH_3/zi· linie.

5.2 Considerații generale în tehnologia acidului azotic

Acidul azotic este unul din produsele de cea mai mare importanţă ale industriei chimice, ocupând, ca volum al producţiei, locul al doilea după acidul sulfuric. Industrial, acidul azotic se produce în două sortimente, dependent de concentrație, și anume:

– acid diluat, de 50–60%, reprezintă 70–80% din producție;

– acid concentrat, de 96–98%.

Primul se utilizează la fabricarea îngrăşămintelor simple cu azot şi a celor complexe, la fabricarea azotaţilor tehnici, cel de-al doilea la nitrarea substanţelor organice, rezultând produşi intermediari care se utilizează în industria coloranţilor, în industria farmaceutică, în industria explozivilor, în industria fibrelor sintetice, în metalurgia neferoasă, la prelucrarea metalelor nobile, drept component oxidant al combustibililor pentru rachete, alături de oxizii de azot.

În prezent, acidul azotic se obţine practic exclusiv prin oxidarea amoniacului, în prezenţa catalizatorilor platinici. ***Materiile prime*** folosite în acest procedeu sunt: amoniacul, aerul şi apa.

Principalele faze ale procedeului sunt:

– oxidarea catalitică a amoniacului, rezultând oxizi de azot;

– oxidarea oxizilor de azot la dioxid de azot;

– absorbţia oxizilor de azot în apă, cu formare de acid azotic şi oxid de azot, care se reintroduce în proces.

5.2.1 Oxidarea amoniacului şi absorbţia oxizilor de azot

În procesul de oxidare catalitică a NH_3 au loc următoarele reacţii principale pentru t = 500–1000°C:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O \qquad (5.27)$$

$$4\ NH_3 + 4\ O_2 \rightarrow 2\ N_2O + 6\ H_2O \qquad (5.28)$$

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow N_2 + 6\ H_2O \qquad (5.29)$$

Reacţia utilă de obţinere a HNO_3, pe catalizator selectiv este reacția (5.27). Dacă t = 600–1000°C atunci se pot folosi catalizatori din Pt şi aliajele sale, anumiți oxizi metalici pentru grad de transformare de 99%.

Reacţiile secundare care se petrec în absenţa catalizatorilor sunt:

$$2\,NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\,H_2 \qquad (5.30)$$

$$2\,NO \rightleftharpoons N_2 + O_2 \qquad (5.31)$$

$$4\,NH_3 + 6\,NO \rightarrow 5\,N_2 + 6\,H_2O \qquad (5.32)$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O \qquad (5.33)$$

Pentru a nu se produce explozia în amestecul $NH_3 - O_2$, concentraţia NH_3 este cuprinsă între 13,5 – 79% NH_3, când se foloseşte oxigenul pur drept agent oxidant şi între 16 – 26,5% NH_3, când se foloseşte oxigenul din aer drept agent oxidant.

În procesul de oxidare a oxidului de azot la dioxid de azot au loc următoarele reacţii:

$$2\,NO + O_2 \overset{150°C}{\rightleftharpoons} 2\,NO_2 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.34)$$

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.35)$$

$$2\,NO_2 \overset{700°C}{\rightleftharpoons} N_2O_4 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.36)$$

$$N_2O + O_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.37)$$

Absorbţia oxizilor de azot în apă se desfăşoară după următoarele reacţii:

$$2\,NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.38)$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.39)$$

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,HNO_2 \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.40)$$

Acidul azotos este instabil şi se descompune conform reacţiei:

$$3\,HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O \qquad \Delta H < 0 \qquad (5.41)$$

Temperatura optimă de absorbţie, din punct de vedere economic, este de 20–35°C. Ridicarea presiunii influenţează, de asemenea, procesul de absorbţie. Astfel, dacă la 1 atm., de exemplu, 40% din oxizii de azot sunt transformaţi în acid azotic, prin ridicarea presiunii la 6 atmosfere, gradul de transformare creşte la 90%.

5.2.2 Procedee tehnologice de obţinere a HNO_3

Procedeele utilizate pentru obţinerea HNO_3 ţin seama de presiunea de lucru, pentru oxidarea amoniacului şi absorbţia oxizilor de azot astfel:

– la presiunea atmosferică se obţine HNO_3 diluat 50–52%;

– la presiunea medie 3,5–5 atm. oxidarea NH_3 are loc la t = 850°C, obţinându-se HNO_3 de concentraţie 70%. Se foloseşte catalizator de Rh şi mai multe coloane cu talere pentru absorbţia oxizilor de azot;

– la presiunea înaltă 7–10 atm., tot cu catalizator de Rh, oxidarea NH_3 are loc la t = 900°C.

Deoarece s-au constatat pierderi mari de catalizator şi randament mai scăzut de oxidare al amoniacului la obţinerea de HNO_3 diluat la presiune ridicată s-au introdus procedee combinate, la care oxidarea amoniacului se face la presiune atmosferică sau medie, iar prelucrarea gazelor nitroase se face la presiuni mai mult sau mai puţin ridicate, în funcţie de procedeu, numite şi procedee cu două presiuni.

Se va prezenta în continuare *procedeul de oxidare al amoniacului la presiunea atmosferică şi absorbția oxizilor de azot la presiune medie*, figura 5.4.

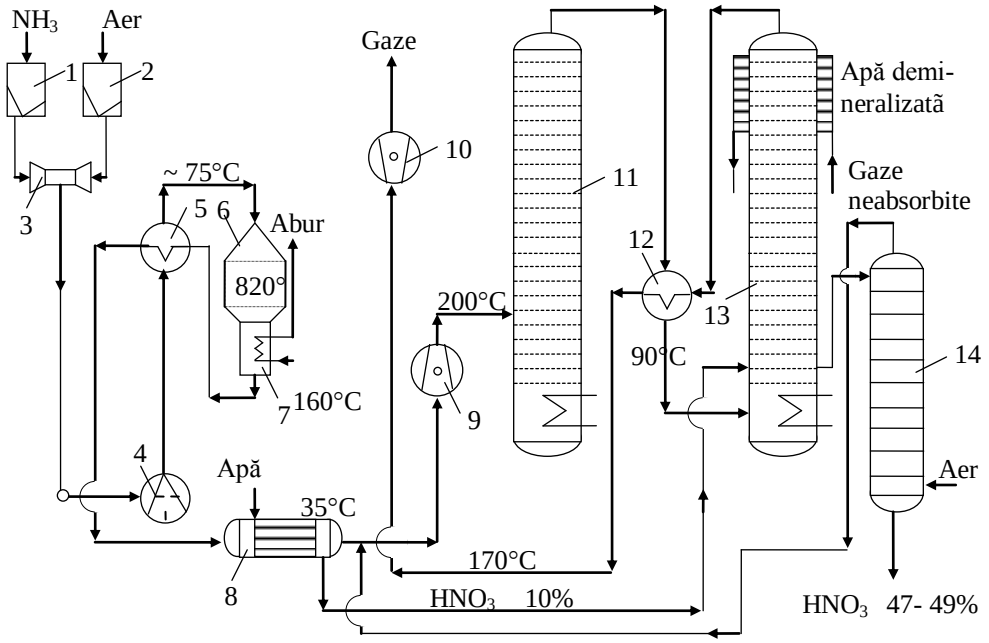


Fig. 5.4 Schema tehnologică de preparare a acidului azotic prin procedeul combinat

Amoniacul şi aerul necesar oxidării sunt purificate prin trecerea lor prin filtrele 1 şi 2, de unde ajung la amestecătorul 3, rezultând un amestec de gaze cu 10,5% amoniac. Acest amestec este luat de ventilatorul 4 şi trimis la preîncălzitorul

5, unde se încălzeşte la 65–75°C şi apoi intră în aparatul de contact 6. Oxidarea se realizează la presiunea atmosferică, la temperaturi de 800–820°C şi în prezenţa catalizatorului de platină-rhodiu. Gazele nitroase calde se răcesc la 160°C în cazanul economizor 7, obţinându-se vapori de apă, trec în preîncălzitorul 5, unde preîncălzesc amestecul de amoniac-aer şi se răcesc la 100°C şi apoi în răcitorul spălător 8. Aici, datorită temperaturii scăzute, 35°C, condensează acid azotic de aproximativ 10%, care este dirijat la coloana de absorbţie 13. Acidul azotic diluat este dirijat pe un taler în care absorbantul are o concentraţie egală cu a sa. Gazele nitroase răcite sunt comprimate în continuare de turbocompresorul 9, la 3,5 atm. şi apoi ajung în oxidatorul 11. În urma comprimării şi oxidării, temperatura gazelor creşte la circa 200°C. Pentru buna desfăşurare a procesului de absorbţie, gazele se răcesc în preîncălzitorul 12 la circa 90°C şi apoi sunt dirijate la coloana de absorbţie 13, prevăzută cu talere perforate. Pe talerele coloanei 13 se introduce apă demineralizată, care se îmbogăţeşte în HNO_3 pe măsură ce coboară de pe un taler, pe altul. Acidul rezultat este trecut pentru decolorare în coloana 14, unde se insuflă aer cald (stripare cu aer cald), obţinându-se produsul finit, cu o concentraţie de 47–49% HNO_3. Gazele desorbite la decolorare sunt reintroduse în circuitul de fabricaţie. Gazele neabsorbite în coloana de absorbţie sunt reintroduse în circuitul de fabricaţie. Gazele neabsorbite în coloana de absorbţie 13, cu o temperatură de 35°C, ies pe la partea superioară a coloanei, trec prin încălzitorul 12 unde se încălzesc la circa 170°C. De aici, sunt trimise la turbina 10, unde se destind, recuperându-se o parte din energia consumată, după care se evacuează în atmosferă, cu un conţinut de 0,11–0,16% oxizi de azot.

Avantajele procedeului sunt: necesită un consum mai mic de oţeluri speciale; un volum de absorbţie mai mic.

Dezavantaje: aparatură mai complexă; aparate de măsură şi control mai complicate; capacitate de producţie relativ mică, fiind limitată la 600 t/zi.

Pentru mărirea capacităţii de producţie şi reducerea consumului de catalizator se poate utiliza *procedeul de oxidare a amoniacului la presiune medie şi absorbţia oxizilor de azot la presiune ridicată (Grande Paroisse).* Procedeul prezintă dezavantajul reducerii randamentului de oxidare a amoniacului, dar va creşte productivitatea reactorului de oxidare a oxizilor de azot. Acidul azotic care se obţine are cca 58–65% HNO_3.

Catalizatorul utilizat platina sau rhodiu se pierde în timpul oxidării NH_3. Costul pierderilor variază cu tipul tehnologiei utilizate şi se situează în jurul limitei de 1,7–3,9 â/t de HNO_3 100%; în general, pierderile cresc cu creşterea presiunii. Pentru evitarea pierderilor, este obligatorie instalarea unei faze de recuperare, amplasată pe fluxul tehnologic al sintezei HNO_3. Cel mai simplu procedeu constă în utilizarea unor filtre mecanice (vată de sticlă sau vată minerală) amplasate la o anumită distanţă faţă de reactorul cu catalizator, filtre care reuşesc să întreţină materialele antrenate din reactor. Sistemul de filtrare determină o cădere mare de

presiune, din care cauză poate fi folosit numai în instalaţiile care funcţionează la presiune înaltă.

Alte sisteme de filtrare recurg la folosirea inelelor Raschig, bulgări de CaO, marmură mărunţită etc.

Dezvoltarea şi introducerea sistemului cu capcană de Pd-Au a reprezentat un progres în recuperarea catalizatorilor de Pt. O asemenea capcană este deosebit de eficace atunci când catalizatorul pierdut se găseşte în fază de vapori: Pt şi Rh volatilizaţi formează un aliaj cu sita de Pt-Au reţinându-se astfel, ceea ce se denumeşte sistem "capcană". Catalizatorii volatili pătrund prin difuzie în interiorul sitei, formând o soluţie solidă, din care se pot separa prin rafinare.

În prezent condiţiile optime de operare în cazul varierii mărimii unor parametri ai instalaţiei sunt realizate cu ajutorul unor modele matematice. Aceste optimizări prezintă avantajul că necesită un consum redus de energie.

HNO_3 se obţine în centrele industriale în care se obţine şi amoniacul.

Pentru a obţine acid azotic concentrat, necesar proceselor de nitrare se folosesc frecvent procedee de concentrare, folosind ca agent deshidratant acidul sulfuric, în instalaţii speciale cu coloane cu talere, figura 1.6. %n coloana cu talere 1, se introduce acidul azotic diluat, (~50%), care este parţial vaporizat în preîncălzitorul 4. Acidul sulfuric se alimentează cu câteva talere mai sus.

Prin amestecarea celor doi acizi se produce căldură, iar amestecul ajunge la fierbere.

Pentru activarea procesului de evaporare, la baza coloanei se introduce direct abur. Faza de vapori va conţine acid azotic concentrat şi vapori nitroşi.

După condensare, acidul azotic se colectează la partea superioară a coloanei 1, deasupra talerului alimentat cu acid sulfuric. Acidul azotic concentrat se trimite în răcitorul 6 şi apoi în coloana pentru decolorare (degazare) 2, unde în contracurent se introduce aer, care antrenează oxizi de azot, dizolvaţi în acid. După această purificare, acidul azotic concentrat 98% se trimite la depozit.

Faza gazoasă de la vârful coloanei 1, alcătuită din gaze nitroase şi vapori de acid azotic, se condensează parţial în condensatorul 5 şi se refluxeaza în coloana de distilare 1. Gazele nitroase, din separatorul 7, se asociază cu gazele nitroase din coloana 2, fiind apoi reţinute cu apă în absorberul 3, sub formă de acid azotic diluat (40–45%), care se recirculă la concentrare.

Acidul sulfuric epuizat (~68%) este de asemenea reconcentrat şi reintrodus în proces.

5.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În procesul tehnologic de obţinere a amoniacului şi acidului azotic, materiile prime şi finite fac parte din categoria substanţelor relativ nepericuloase, dar corosive.

Metanul care se foloseşte pentru obţinerea gazului de sinteză, din care apoi se sintetizează amoniacul, trebuie condus în instalaţia de reformare catalitică prin conducte, care să nu prezinte scăpări de gaz. Metanul fiind incolor, inodor şi insipid poate provoca, în cantităţi suficient de mari, asfixieri asupra organismului uman.

După reformarea catalitică din treapta a doua, *monoxidul de carbon* care rezultă poate forma, cu hemoglobina, *carboxihemoglobina*, blocând hemoglobina, intoxicaţia se manifestă ca o anoxie (lipsa oxigenului în ţesuturi). Cele mai afectate sunt celulele nervoase şi miocardul. Intoxicaţia se manifestă prin cefalee, vâjâieli în urechi, stare de beţie şi incapacitatea de a acţiona. Victima ajunsă în acestă din urmă stare nu este capabilă de a se salva. *Primul ajutor* se acordă prin evacuarea celui intoxicat din mediul respectiv şi aplicarea oxigenoterapiei (de către personal calificat).

Prin conversia monoxidului de carbon la *dioxid de carbon*, acesta s-ar putea acumula în partea de jos a încăperilor, deoarece densitatea acestuia este de 1,5 ori mai mare decât a aerului. Dioxidul de carbon este un gaz incolor, cu gust uşor pişcător, datorită acidului carbonic pe care îl formează cu apa. Concentraţia letală (procente de volum sau mg/m^3 de gaz care provoacă moartea) este de 12%, concentraţie la care este deci blocată hemoglobina, nemaifiind disponibilă pentru transportul oxigenului. Simptomele de intoxicaţie apar chiar la concentraţii mai mici, începând cu o uşoară dispnee (0,5 - 2%), cefalee şi creşterea tensiunii arteriale (4 – 6 %), convulsii, somnolenţă, pierderea stării de conştienţă (8 – 10%).

Amoniacul apare în instalaţie sub formă gazoasă şi în soluţii lichide. În concentraţie mică în aer, amoniacul provoacă sufocare şi lăcrimare, în concentraţii medii, hemoptizie şi orbire temporară, iar în concentraţii mari poate provoca accidente mortale. În timpul funcţionării normale, concentraţia amoniacului în atmosfera fabricii este relativ mică şi nepericuloasă. Şederea îndelungată în această atmosferă poate provoca tulburări digestive. Amoniacul se îndepărtează prin aerisire. Protecţia împotriva amoniacului devine necesară în timpul curăţirii şi reparaţiei aparatelor, reactoarelor şi conductelor, în timpul avariilor. Măsura de protecţie este folosirea măştii cu cartuş pentru absorbţia amoniacului sau a aparatului cu oxigen. Un amestec gazos concentrat în amoniac este şi explosiv. De aceea, la sudare, aparatul respectiv este în prealabil suflat cu aer. În stare gazoasă, amoniacul este corosiv, distrugând ţesutul pulmonar şi provocând moartea prin asfixie în urma edemului pulmonar. Soluţiile lichide amoniacale devin periculoase în caz de avarii, când este posibilă şi împroşcarea cu astfel de lichide. Doza letală la amoniac concentrat este de 10 ml.

Acidul azotic are acţiune corozivă asupra organismului. Aceasta se datorează distrugerii ţesuturilor cu care vin în contact, prin coagularea, precipitarea şi, în unele cazuri, deshidratarea proteinelor, provocate de ionul H^+. Coagularea proteinelor duce la formarea unor cruste, *necroza de coagulare*, care protejează ţesuturile interioare într-o oarecare măsură faţă de pătrunderea în adâncime a

acidului. Doza letală este, la acidul azotic concentrat, 10 – 15 g, la acidul azotic fumans 3 – 5 g.

Acţiunea substnţelor ingerate se manifestă la nivelul buco-faringian, al esofagului şi stomacului, pe care le ard, având ca urmări stenoza faringiană, esofagiană sau pilorică, cu blocarea tubului digestiv. *Primul ajutor* este de importanţă majoră şi trebuie să se facă rapid de către cel în cauză sau cei din preajma lui prin ingerare de apă (se diluează substanţa corosivă) şi provocare de vărsături, eventual folosirea unui antidot.

Se administrează o suspensie apoasă de oxid de magneziu (25 – 40 g/l) în cazul acidului azotic şi soluţie de acid acetic 1% (oţet alimentar diluat de 10 ori) în cazul amoniacului. Rănile exterioare se spală cu apă din abundenţă şi se apelează la ajutorul medicului.

Când se lucrează în instalaţiile de fabricare a acidului azotic şi amoniacului, se evită contactul direct cu materiile prime şi finite. Se poartă echipamentul de protecţie corespunător, se verifică periodic etanşeitatea rezervoarelor, a garniturilor.

Nu se ating *instalaţiile electrice* în timpul funcţionării. Se vor folosi grătare de lemn.

Ori de câte ori este nevoie, se va efectua instructajul de protecţia muncii la fiecare loc de muncă, atât pentru personalul muncitor, cât şi pentru cel de supraveghere – instruire.

6. TEHNOLOGIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR

6.1 Consideraţii generale

Plantele au nevoie, în procesul de fotosinteză, de acid carbonic, apă şi o serie de cationi şi anioni, ca elemente de structură şi drept catalizatori. Aceste substanţe minerale sunt extrase din sol cu ajutorul rădăcinilor. Elemente indispensabile creşterii plantelor sunt *potasiul, azotul* şi *fosforul*; raportul între aceste elemente au un rol decisiv în ceea ce priveşte dezvoltarea plantelor. Justus von Liebig a arătat că raportul optim între cele trei elemente, N, P şi K, pentru o evoluţie normală a plantelor, este de 1 : 0, 85 : 1,7. Dacă unul dintre aceste elemente este în cantitate mai mică, planta nu se dezvoltă normal, chiar dacă celelalte două sunt în exces.

Elementele nutritive le sunt furnizate plantelor prin intermediul îngrăşămintelor chimice. Acestea au fost întrebuinţate în agricultură începând cu anul 1850. În anul 1939 producţia mondială de îngrăşăminte a atins cifra de aproximativ 9 milioane tone, iar în 1995 s-au produs aproape 100 milioane tone (substanţă activă). Pentru anul 2000 previziunea indică un consum de 350–400 milioane tone îngrăşăminte.

În ţara noastră, îngrăşămintele chimice au început să fie produse în anul 1950, estimându-se ca până în anul 2000 să se producă 10.000.000 t/an substanţă activă.

Elementele nutritive care se găsesc în sol sub formă de combinaţii suferă diverse transformări până ajung la plante. Astfel, pot avea loc reacţii de schimb între cationi şi anioni şi procese ale chimiei coloidale; au loc transformări produse de către bacteriile prezente în sol. Bacteriile care fixează sulful transformă combinaţiile organice ale acestuia în săruri minerale, uşor asimilabile de către plantă. Există bacterii care transformă azotul din aer în combinaţii asimilabile de către plante (azotobacter, chroococcum şi bacillus amylobacter). Legarea azotului de către bacteriile prezente în sol (aproximativ 400 kg azot pe hectar) este însoţită de punerea în libertate a dioxidului de carbon (provenit din metabolismul bacteriilor). Dioxidul de carbon permite atacarea unor minerale insolubile (de exemplu minerale cu fosfor sau minerale cu potasiu).

Resturile de plante care rămân în sol, de la recolta precedentă, prin procese de fermentare şi putrefacţie, transformă substanţele organice în elemente nutritive.

J. von Liebig a recomandat utilizarea combinaţiilor fosforului, potasiului şi azotului, în vederea fertilizării suplimentare a solului. De aici au rezultat trei mari industrii, care realizează producerea de îngrăşăminte minerale: industria azotului, a fosforului şi a potasiului. O mare parte din îngrăşămintele cu potasiu *K* provin prin *exploatarea depozitelor naturale.* Sursa de azot *N* a fost la început *azotatul de sodiu*, sub formă de salpetru de Chile şi guano (conţine 9–14% N, 12–14% P_2O_5, 2% K_2O şi substanţe organice). La acesta s-a adăugat mai târziu *sulfatul de amoniu*, provenit din industria cocsului, iar în secolul al XX-lea *cianamida de calciu* ($CaCN_2$) şi o serie de combinaţii sub formă de azotaţi sau săruri de amoniu care au devenit accesibile datorită dezvoltării industriei amoniacului. Fosforul *P* se găseşte în natură sub formă de *fosfaţi*, dar aceştia nu pot fi utilizaţi direct ca îngrăşăminte, deoarece trebuie aduşi sub formă asimilabilă de către plante.

Elementele nutritive care asigură dezvoltarea plantelor pot fi clasificate în trei categorii: *primare* (N, P, K), *secundare* (Ca, Mg, S) şi *microelemente* (Fe, Cu, Zn, Mn, B, Mo, Co, Cl).

Azotul are o acţiune importantă în ceea ce priveşte dezvoltarea plantelor, deoarece intră în compoziţia amino-acizilor, din care sunt alcătuite moleculele protidelor, clorofilei etc., conducând la procesul de creştere al ţesuturilor plantelor. Se administrează ca şi îngrăşământ sub formă de combinaţii ale amoniacului, respectiv ale acidului azotic [NH_4NO_3, $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ţ în funcţie de pH-ul solului, sau combinaţii organice sub formă de gunoi de fermă, cianamida de calciu $CaCN_2$ şi ureea $CO(NH_2)_2$. Transformările îngrăşămintelor organice în substanţele asimilabile de către plante, carbonaţi sau azotaţi sunt descrise prin reacţiile chimice:

$$2CaCN_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Ca(HCN)_2 \quad (6.1)$$

cianamidă acidă de Ca

$$2Ca(HCN)_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2CN_2 + 3H_2CN_2 \quad (6.2)$$

acid cianamidic

$$H_2CN_2 + H_2O \rightarrow H_2N - CO - NH_2 \quad (6.3)$$

$$H_2N - CO - NH_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \quad (6.4)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 3H_2O + CO_2 \quad (6.5)$$

$$2HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3 \quad (6.6)$$

Fosforul este un element nutritiv care se acumulează în plante, mai ales în nucleele celulelor, în organele florale şi seminţe, accelerează coacerea, măreşte recolta. Astfel, cenuşa provenită din seminţele de secară şi grâu conţine 50% P_2O_5, iar cenuşa paielor conţine 5–10% P_2O_5. Nu se poate forma clorofilă fără acid

fosforic, iar asimilarea acidului carbonic este blocată în lipsa sa. Creşterea şi maturarea plantelor depinde în mare măsură de conţinutul de P_2O_5 din sol (0,03–0,3 %).

Bacteriile din sol au nevoie, pentru propriul metabolism, de cantităţi apreciabile de fosfor, sinteza hidraţilor de carbon şi a fosfoprotidelor fiind imposibilă fără P_2O_5.

Potasiul, împreună cu alţi anioni şi cationi, are un rol decisiv în producerea de substanţe, în longevitatea, şi activitatea celulelor plantelor. Ionul de potasiu produce umflarea diverselor ţesuturi, uşurând astfel absorbţia apei. Permite mărirea rezistenţei la secetă şi îngheţ, prin creşterea gradului de hidratare a coloizilor din plasmă.

Calciul sub formă de ioni de calciu diminuează absorbţia apei de către plante, prezenţa sa favorizând transpiraţia. Concentraţia în ioni de Ca^{2+} este reglată în funcţie de concentraţia ionului K^+.

Sulful trebuie să fie prezent în sol sub formă de sulfaţi, contribuind la asigurarea plasticităţii plantelor.

Plantele nu pot creşte fără prezenţa **clorului**, al cărui rol în dezvoltarea culturilor nu a fost pe deplin elucidat. **Magneziul** este elementul constituent al clorofilei şi de aceea este indispensabil în creşterea plantelor. Microelementele **B, Cu, Mn, Zn, Co, Mo** intră în compoziţia unor sisteme fermentative sau a vitaminelor.

Pentru a aplica mai multe îngrăşăminte simultan, este necesar să se ţină seama de reacţiile posibile care s-ar produce între diferite săruri minerale. Astfel, făina Thomas (12–20% P_2O_5, 40–50% CaO, 12–16% Fe_2O_3, Fe_3O_4, MgO), rezultată prin măcinarea căptuşelii bazice de dolomită a convertizorului Thomas pentru obţinerea oţelului prin decarburarea fontei, formează ghips cu sulfatul de amoniu, eliberând amoniac.

Un tabel sinoptic de amestecare a diferitelor sortimente de îngrăşăminte, în care se indică comportarea reciprocă a acestora este prezentat în figura 6.1.

Cel mai utilizat sistem de îngrăşământ poartă numele de *NPK*, de la prescurtările simbolurilor celor trei elemente nutritive esenţiale: azotul, fosforul şi potasiul. Astfel pentru cartofi şi cereale, sistemul de îngrăşământ aplicat are un conţinut mediu de 40 kg/ha N, 60 kg/ha P_2O_5, 80 kg/ha K_2O şi pentru sfeclă: 60–80 kg/ha N, 60 kg/ha P_2O_5, 100 kg/ha K_2O.

6.2 Clasificarea îngrăşămintelor chimice

Îngrăşămintele chimice se pot clasifica, după conţinutul în elemente nutritive în simple, atunci când conţin un singur element nutritiv, şi în complexe, atunci când conţin mai mult de două elemente nutritive, cu microelemente conţinând elemente ca: Zn, Cu, Mn, B etc. în cantităţi sub 0,05%, care acţionează mai cur$nd ca biostimulatori.

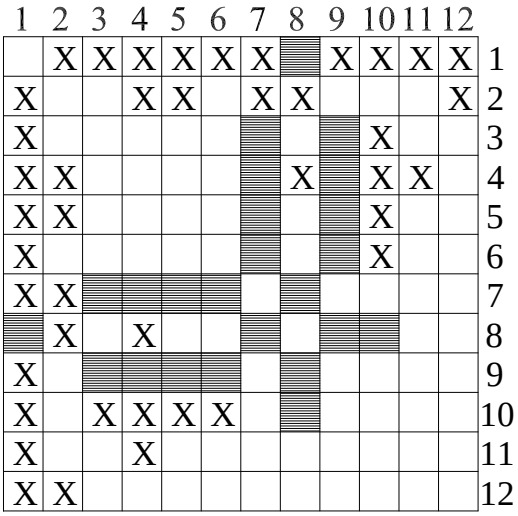


Fig. 6.1 Tabelul sinoptic de amestecare a diferilelor sortimente de îngrăşăminte:
1 - $Ca(NO_3)_3$; 2 - $NaNO_3$; 3 - $(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3$; 4 - $KNO_3 \cdot NH_4NO_3$;
5 - $NaNO_3 \cdot KNO_3$; 6 - $(NH_4)_2SO_4 \cdot Mg(NO_3)_2$; 7 - $CaCN_2$; 8 - $Ca(H_2PO_4)_2$;
9 - Făina Thomas ($P_2O_5 \cdot CaO \cdot Fe_3O_4 \cdot MgO$); 10 - $CaHPO_4$;
11 - $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\ H_2O$; 12 - $(NH_4)_2HPO_4$
☐ - compatibile; ☒ - compatibile după trei zile; ▤ - incompatibile

După starea de agregare, pot fi:

– îngrăşăminte lichide;

– îngrăşăminte solide, sub formă de pulberi sau de granule.

Din categoria îngrăşămintelor ***simple*** fac parte: îngrăşămintele cu *azot* (nitric, amoniacal şi amidic), cu *fosfor* (superfosfaţi) şi cu *potasiu* (clorura de potasiu).

Grupa îngrăşămintelor ***complexe*** poate fi împărţită în: îngrăşăminte *complexe propriu-zise* (elemente nutritive legate chimic) şi *mixte* (amestecare mecanică).

%ngrăşămintele cu azot conţin substanţa activă, respectiv azotul asimilabil sub formă de: azot nitric (NO_3^-), amoniacal (NH_4^+), amidic (–$CONH_2$), nitro-amoniacal, c$nd au un conţinut simultan de azot nitric şi amoniacal. Cele mai convenabile îngrăşăminte sunt azotatul de amoniu şi ureea.

6.2.1 Îngrăşăminte simple cu azot

6.2.1.1 Azotatul de amoniu

Azotatul de amoniu este un îngrăşământ chimic valoros, cu un conţinut de 35% N. În stare pură, azotatul de amoniu este o pulbere albă, cristalizată, solubilă în apă, alcool etilic, alcool metilic şi acetonă. Dizolvarea în apă este însoţită de absorbţie de căldură. Din cauza marii solubilităţi în apă este higroscopic. Această proprietate face ca granulele de azotat de amoniu să se aglomereze. Pentru a micşora tendinţa de aglomerare, azotatul de amoniu este condiţionat în amestec cu substanţe nehigroscopice, cu azotaţi de calciu şi magneziu, cu fosfaţi de calciu. Azotatul de amoniu se topeşte la 169°C. Până la temperatura de 170°C, se descompune lent, cu formare de N_2O şi H_2O. Până la temperatura de 260°C, descompunerea poate fi controlată. La temperaturi mai ridicate şi sub presiune, descompunerea devine violentă, din cauza formării N_2, O_2 şi a vaporilor de apă. Cele două reacţii de descompunere sunt descrise de ecuaţiile:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{260^oC} N_2O + 2H_2O \qquad (6.7)$$

$$2NH_4NO_3 \xrightarrow{260^oC \text{ }\}i \text{ presiune}} 2N_2 + O_2 + 4H_2O \qquad (6.8)$$

Descompunerile NH_4NO_3 sunt favorizate de prezenţa unor cantităţi mici de acid liber sau de cloruri.

Azotatul de amoniu prezintă următoarele forme de cristalizare, stabile între anumite limite de temperatură, şi anume: cubic (169,6°C), tetragonal (125,2°C), rombic (84,2°C), rombic bipiramidal (32,3°C), octaedric (–16,9°C).

Utilizările azotatului de amoniu sunt îngreunate de pericolul de autoaprindere şi explozie pe care-l prezintă.

Obţinerea în industrie a azotatului de amoniu se bazează pe reacţia de neutralizare între ***materiile prime***: amoniacul gazos şi soluţia de acid azotic concentrat:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3 \qquad (6.9)$$

Pentru obţinerea NH_4NO_3 sunt utilizate procedee de neutralizare la presiunea normală şi la presiune de 4 atm.

Procedeul de obţinere a NH_4NO_3 la presiune normală, figura 6.2, se bazează pe următoarele etape:

– neutralizarea şi concentrarea în treapta întâia;
– corectare pH-ului;
– concentrarea în treapta a doua;
– concentrarea în treapta a treia;

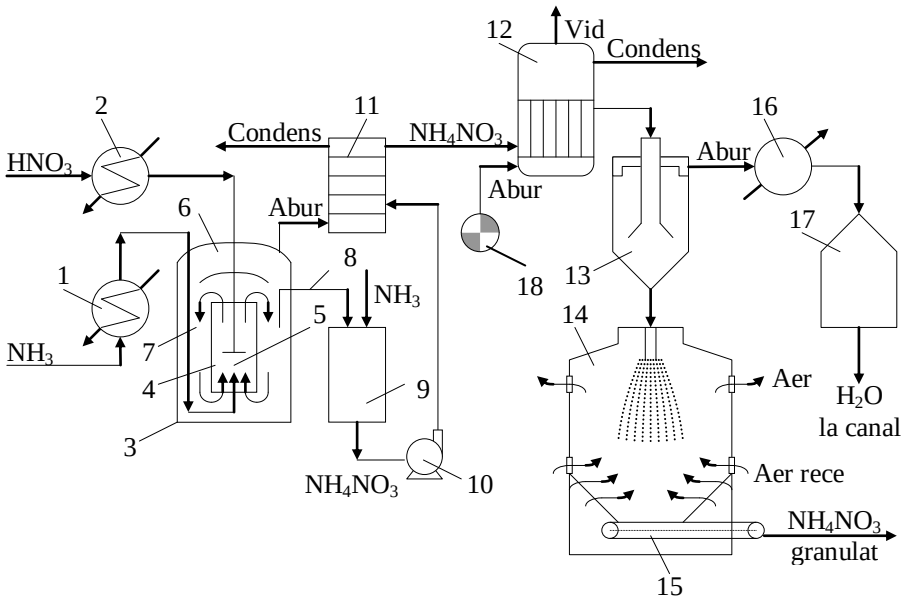


Fig. 6.2 Schema tehnologică de preparare a azotatului de amoniu

– granularea;
– răcirea şi pudrarea;
– ambalarea.

Cea mai mare parte din apă este eliminată în neutralizorul 3, care este un cilindru confecționat din oțel inoxidabil. În interiorul cilindrului 3 se află altul concentric 4, în care reactanții circulă în contracurent, și anume: amoniacul gazos încălzit în prealabil în preîncălzitorul 1 este introdus continuu pe la partea inferioară a neutralizatorului prin intermediul unui barbotor. Soluţia de acid azotic încălzită în prealabil în preîncălzitorul 2 este uniform distribuită, cu ajutorul unui dispozitiv de pulverizare. În cilindrul 4 este zona de neutralizare 5 a aparatului, iar între cei doi cilindri este zona 6, destinată evaporării soluţiei de NH_4NO_3, unde temperatura de lucru se menține la 110–135°C. Soluția este recirculată continuu, după cum indică săgeţile 7 din zona de neutralizare în zona de evaporare, de unde este eliminată apa sub formă de abur. Are loc un transfer termic între zona de neutralizare şi zona de evaporare a aparatului. Trebuie să se asigure un bun transfer de căldură, pentru a se elimina rapid căldură de reacţie şi pentru a se împiedica descompunerea acidului azotic şi a azotatului de amoniu. Vaporii formaţi în neutralizator sunt eliminaţi continuu şi utilizaţi ca agenţi de încălzire. Soluţia de azotat de amoniu de concentraţie ~ 70% este trecută în neutralizatorul final 9, prin intermediul închiderii hidraulice 8. Neutralizarea finală se realizează cu amoniac introdus suplimentar, unde se efectuează şi o corecţie de pH. Din vasul de

neutralizare finală 9, soluţia de azotat de amoniu este trecută cu ajutorul pompei 10 într-un evaporator pelicular 11, utilizând aburul secundar rezultat în etapa de neutralizare. În evaporatorul 11 are loc concentrarea în treapta întâi, până la 80 %, apoi în evaporatorul 12, care lucrează sub vid şi utilizează aburul "viu" 18, din afara procesului, se realizează concentrarea în treapta a doua a soluţiei de NH_4NO_3 până la o valoare de 99,5%. Topitura de NH_4NO_3 formată este trecută prin separatorul 13 în turnul de granulare 14 prin centrifugare. Solidificarea masei se realizează prin insuflare de aer rece. Azotatul de amoniu este evacuat cu ajutorul benzii transportoare 15. Vaporii de apă, separaţi în separatorul 13 sunt trecuţi într-un condensator barometric 16, legat la o pompă de vid şi apa condensată se acumulează în rezervorul 17. De aici, ea este evacuată periodic, la canal.

6.2.1.2 Ureea

Ureea este un îngrăşământ de azot de înaltă calitate; conţinutul de azot este maximum la 46%. Este utilizată ca îngrăşământ solid cu N, îngrăşământ lichid cu N, precum şi în hrana animalelor. Pe lângă aceste întrebuinţări, ureea constituie o materie primă valoroasă pentru fabricarea materialelor plastice, a răşinilor ureo-formaldehidice, a adezivilor, în industria farmaceutică şi cosmetică.

Ureea este o substanţă cristalizată, incoloră, cu temperatura de topire de 132,7°C. Este uşor solubilă în apă, mai greu solubilă în alcool şi insolubilă în eter şi hidrocarburi. Se obţine din ***materiile prime***: NH_3 şi CO_2, după reacţia:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O \qquad (6.10)$$

De fapt, sinteza ureei are loc în două etape:

– formarea carbamatului de amoniu:

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons H_2NCOONH_4 \qquad (6.11)$$

– transformarea carbamatului în uree prin deshidratare:

$$H_2NCOONH_4 \rightleftharpoons CO(NH_2) + H_2O \qquad (6.12)$$

Procesul decurge în sistem eterogen gaz-lichid, formarea ureei are loc numai în fază lichidă, de aceea trebuie să lucreze la o temperatură mai mare decât temperatura de topire a carbamatului.

Pe măsură ce se ridică temperatura trebuie ridicată şi presiunea, pentru a împiedica trecerea reactanţilor în fază gazoasă. Si această presiune trebuie să fie mai mare decât presiunea de descriere a carbamatului, pentru o anumită temperatură de reacţie, de exemplu pentru t = 180–190°C, p = 180–200 atm. Raportul NH_3/CO_2 este cuprins între 2,5/1 – 5/1 cu η = 60 –70 %.

Pentru obţinerea ureei sunt utilizate următoarele procedee:

– fără recirculare, în care reactanţii netransformaţi sunt folosiţi pentru obţinerea de îngrăşăminte lichide sau pentru săruri de amoniu;

– cu recirculare parţială, în care amoniacul şi CO_2 se recirculă numai parţial;

– cu recirculare totală, cel mai răspândit şi cuprinde etapele următoare:

– pregătirea reactanţilor;

– sinteza ureei;

– separarea carbamatului şi recuperarea reactanţilor în treapta I la 25 atm.;

– decompunerea carbamatului şi recuperarea NH_3 şi CO_2 în treapta a 2-a de detenţie la 1,5 atm., (concentrarea ureei 80 %);

– concentrarea în vid a ureei (99,5 %);

– granularea;

– răcirea;

– ambalarea.

În procedeul cu recirculare totală, cel mai des utilizat, reactorul de sinteză este alimentat în flux continuu cu dioxid de carbon, comprimat la 200 atm într-un compresor, amoniac proaspăt şi amoniac recirculat, în stare lichidă, prin intermediul unei pompe triplex şi soluţie de carbamat din recirculare tot prin intermediul unei pompe triplex. Pe la partea superioară a reactorului de sinteză iese o topitură alcătuită din 34–35% uree, 24–25% carbamat, 30–32% amoniac şi cca 10% apă, care se destinde până la ~ 25 atm, într-o coloană de expansie în treapta întâi. Amoniacul separat în această coloană de expansie se recirculă. Topitura obţinută se trece într-o a doua coloană de expansie, în treapta a 2-a la 1,5 atm. Prin reducerea presiunii şi prin încălzire, în această coloană se favorizează descompunerea carbamatului. Amoniacul şi dioxidul de carbon se recuperează sub forma unei soluţii apoase de carbamat, care se recirculă la reactorul de sinteză. Soluţia de carbamat se obţine prin absorbţia amoniacului şi a dioxidului de carbon în apă, într-un sistem de două coloane de absorbţie.

Topitura rămasă după descompunerea carbamatului, existentă la baza coloanei de expansie în treapta a 2-a, conţine cca 80% uree. Ea se concentrează, în continuare, până la 99,5% într-un evaporator pelicular cu vid. Prin concentrarea la presiune redusă se evită formarea biuretului ($2\ CO(NH_2)_2 \rightleftharpoons H_2N{-}CO{-}NH{-}{-}CO{-}NH_2 + NH_3$), un dimer al ureei, care în cantitate mai mare de 1% în uree este dăunător pentru plante.

În final, topitura de uree este granulată într-un turn de granulare similar cu cel de la azotatul de amoniu. Granulele cu un conţinut de cca 0,3% umiditate nu necesită uscare. După răcire, produsul se ambalează.

6.2.2 Îngrăşăminte de amestec, cu azot

6.2.2.1 Îngrăşăminte solide cu azot

Instabilitatea chimică şi higroscopicitatea azotatului de amoniu pot fi diminuate prin fabricarea unor sortimente de îngrăşăminte, reprezentând amestecuri mecanice sau săruri mixte, în compoziţia cărora proporţia azotatului de amoniu este menţinută la max. 60%.

Dezavantajul comun al acestor îngrăşăminte îl reprezintă reducerea conţinutului de substanţă activă, în raport cu azotatul de amoniu pur.

Sulfonitranul sau sulfat - azotatul de amoniu este un amestec fizic de cristale de sulfat de amoniu cu azotat de amoniu, în proporţiile ce rezultă din formula:

$$(NH_4)_2SO_4 * x\ NH_4NO_3, \quad \text{în care } x = 1 - 3 \qquad (6.13)$$

Avantajele prezentate de acest fertilizant sunt: higroscopicitatea şi pericolul de explozie mai mici, aportul de sulf, necesar unor culturi, conţinutul de azot mai ridicat ca al sulfatului de amoniu.

Sulfat - azotatul de amoniu se obţine prin amestecarea mecanică uscată a celor două săruri, sau prin încorporarea sulfatului de amoniu uscat, în topitură de 80– 90% azotat de amoniu.

După o tehnologie mai nouă, se neutralizează cu amoniac un amestec de acid sulfuric şi azotic, topitura rezultată la 150°C se granulează sau se cristalizează pe valţuri de răcire.

Nitrocalcarul reprezintă un amestec de azotat de amoniu şi de carbonat de calciu (calcar) în proporţii diferite, cu următoarea formulă generală:

$$CaCO_3 * x\ NH_4\ NO_3, \text{ în care } x = 1{,}5 - 4 \qquad (6.14)$$

Nitrocalcarul se aglomerează mai puţin ca azotatul de amoniu şi nu este exploziv. El are avantajul de a neutraliza solurile acide, care se formează prin administrarea repetată a îngrăşămintelor cu hidroliză acidă, cum sunt: sulfatul şi azotatul de amoniu.

Industrial, nitrocalcarul se obţine prin încorporarea mecanică a calcarului, fin măcinat, în topitură de 94 – 95% azotat de amoniu. Această fază este urmată de granularea, răcirea, sortarea şi ambalarea produsului, pe linia tehnologică normală de fabricare a azotatului de amoniu.

Mai recent, s-a propus înlocuirea carbonatului de calciu cu substanţe care se disociază endoterm la temperaturi sub 500 – 600°C: carbonat de magneziu, dolomit, siderit, gips ş.a. Disocierea acestora preia energia termică necesară propagării explozive a descompunerii azotatului de amoniu.

6.2.2.2 Îngrăşăminte lichide cu azot

Această categorie de îngrăşăminte se aseamănă ca eficacitate biologică cu îngrăşămintele solide. Ele au însă avantajul unui preţ de cost mai scăzut, o încorporare simplă şi o dozare mai exactă în sol. Reducerea preţului de cost se datoreşte suprimării fazelor de concentrare, granulare, cristalizare ş.a., caracteristică îngrăşămintelor solide.

Dezavantajele acestor îngrăşăminte sunt legate de conţinutul mai redus de substanţă activă şi de cheltuieli de transport mai mari, în raport cu acelaşi conţinut de substanţă activă din îngrăşămintele solide. Aceasta justifică tendinţa actuală de a produce îngrăşăminte lichide foarte concentrate.

Cele mai importante îngrăşăminte lichide sunt :

- Soluţiile **amoniacale**, soluţii apoase de amoniac sau ape amoniacale, s-au dovedit a fi îngrăş&m$ntul cel mai ieftin şi mai uşor de aplicat. În raport cu îngrăşăminte solide, soluţiile amoniacale au o eficacitate economică de trei ori mai mare. Apele amoniacale se obţin prin dizolvare simplă de amoniac gazos (pur, din gazele de rezervor, din expansii sau pompări) sau lichid în apă. Pentru reducerea pierderilor de amoniac prin volatizare, simultan cu dizolvarea se face o răcire a soluţiei.

În mod obişnuit se produce apă amoniacală cu 2% NH_3 , corespunzător unui conţinut de 20,5% substanţă activă.

În afara soluţiilor amoniacale, obţinute cu amoniac de sinteză, se utilizează ca îngrăş&m$nt lichid apa amoniacală obţinută în industria cocsochimică.

- Soluţiile **amoniacat** sau amoniacaţii sunt soluţii apoase de azotat de amoniu, de uree sau de amestec azotat – uree, la care, de cele mai multe ori, se adaugă amoniac, la temperatura de max. 25°C.

Dintre amoniacaţii cunoscuţi în sistemul NH_4NO_3–NH_3–H_2O (cu sau fără uree), interesează practic numai sortimentele cu un conţinut de substanţă activă mai mare de 40% şi cu tensiune de vapori cât mai redusă. Reducerea tensiunii de vapori, pentru anumite compoziţii, se explică prin formarea unor compuşi moleculari între amoniac şi azotatul de amoniu cum sunt: $NH_4NO_3 \cdot 2H_2O$ sau $NH_4NO_3 \cdot H_2O$.

Un dezavantaj tehnologic, al soluţiilor de amoniacaţi, îl reprezintă corozivitatea ridicată în raport cu oţelul nealiat.

- Soluţiile **carboamoniacat** sau carboamoniacaţii sunt îngrăşăminte lichide pe bază de amoniac – azotat de amoniu sau amoniac – azotat de amoniu – uree, în care amoniacul liber este neutralizat cu dioxid de carbon la temperatura de 25°C. Prin neutralizare se produce o scădere a tensiunii de vapori şi deci o reducere a pierderilor de amoniac.

Soluţiile obţinute conţin cu mai mult de 40% substanţă activă.

• **Amoniacul anhidru** prezintă ca avantaje cel mai ridicat conţinut de substanţă activă (azotul = 82,3%) şi cel mai redus preţ de cost.

Utilizarea amoniacului anhidru ca îngrăşăm$nt lichid întâmpină însă dificultăţi majore, legate de necesitatea transportării, depozitării şi administrării în sol cu utilaje şi aparate sub presiune. De asemenea, tensiunea de vapori ridicată, cauzează pierderi mari de amoniac în faza de încorporare în sol şi mediu de lucru toxic, motive pentru care utilizarea amoniacului anhidru, ca îngrăşăm$nt, este încă limitată.

6.2.3. Îngrăşăminte simple cu fosfor

%n grupa îngrăşămintelor cu fosfor, anhidrida fosforică P_2O_5 este considerată ca substanţă activă. Conţinutul procentual de P_2O_5 serveşte pentru stabilirea calităţii şi a eficienţei unui îngrăşăm$nt fosforic.

Spre deosebire de azot, al cărui conţinut se reface parţial în sol după fiecare recoltare, ca urmare a unei serii de procese naturale, conţinutul de fosfor este consumat ireversibil. El se reface numai prin administrare de îngrăşăminte fosforice.

Ca materii prime sunt folosite: apatitele ($Ca_5(PO_4)_3X$ cu conţinut 42% P_2O_5), fosforitele (apatită solubilizată şi reprecipitată în condiţii naturale, cu 35–37% P_2O_5), zgura metalurgică din convertizoarele Thomas şi făina de oase.

Apatita şi fosforita nu pot fi asimilate de către plante şi ca urmare, nu pot fi utilizate direct ca îngrăşăminte. Din acest motiv, tehnologia îngrăşămintelor fosforice constă în transformarea fosfaţilor naturali în fosfaţi de sinteză, cu solubilitate mai ridicată. Pentru aceasta se utilizează următoarele căi:

– tratarea fosfaţilor naturali cu acizi minerali până la limita de transformare a fosfatului pentacalcic din apatită, în fosfat monocalcic, $Ca(H_2PO_4)_2$ solubil;

– tratarea fosfaţilor naturali cu acizi minerali, la nivelul necesar pentru a transforma fosfatul pentacalcic în acid fosforic, urmată de neutralizarea cu amoniac pentru obţinerea fosfaţilor mono - şi diamoniacali, solubili şi asimilabili de către plante.

6.2.3.1 Superfosfatul simplu

Superfosfatul simplu este un amestec de fosfat primar de calciu $Ca(H_2PO_4)_2$ şi sulfat de calciu $CaSO_4$. Este unul dintre primele îngrăşăminte artificiale utilizate. A fost fabricat în 1840, după un procedeu propus de Liebig. Peste 80% din îngrăşăminte ce conţin fosfor sunt produse sub formă de

superfosfaţi. Cei mai mari producători de superfosfat din lume sunt: S.U.A., Rusia, Anglia, Franţa. Germania, Italia.

Reacţia de bază pentru producerea superfosfatului din fosfaţi naturali şi acid sulfuric 65–70% este:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4 \quad (6.15)$$

sau

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 7\ H_2SO_4 \rightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2 + 7\ CaSO_4 + 2\ HF \quad (6.16)$$

Materiile prime necesare sunt: fosfat tricalcic 60 – 85% şi este furnizată de fosforiţii naturali şi H_2SO_4 65 – 70%. Alături de principalul component, fosfatul tricalcic, roca sedimentară conţine fluorură de calciu, carbonat de calciu, fosfat de fier şi aluminiu.

Superfosfatul simplu este produs în două calităţi: cu un conţinut de 16 – 18% P_2O_5, sau cu 18 – 20% P_2O_5.

Fazele procedeului discontinuu de obţinere a superfosfatului simplu sunt:

- măcinarea şi sortarea fosforitului;
- amestecarea materiei prime cu acid sulfuric, într-un malaxor din fontă;
- maturarea, uscarea masei de reacţie;
- măcinarea produsului finit.

Procedeele moderne de fabricare a superfosfatului simplu sunt continue şi au o capacitate de 5t/h.

6.2.3.2 Superfosfatul concentrat

Superfosfatul concentrat $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ a fost fabricat pentru prima dată în 1872, fiind utilizat la început ca agent de limpezire în industria zahărului.

Superfosfatul concentrat are un conţinut de 45–50% P_2O_5, adică triplu de P_2O_5 faţă de cel simplu, mai este denumit şi superfosfat triplu, din care 35–47% este solubil în apă. Nu conţine aproape deloc balast.

Materiile prime utilizate sunt: fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ cu 46–48% P_2O_5, acid fosforic H_3PO_4 şi apă H_2O.

Îngrăşământul concentrat se obţine prin acţiunea H_3PO_4 asupra fosfaţilor naturali:

$$Ca_5(PO_4)_3\ F + 7\ H_3PO_4 \rightarrow 5\ Ca(H_2PO_4)_2 + HF \quad (6.17)$$

Reacţiile chimice ale procesului sunt mult mai complicate, deoarece acidul fosforic reacţionează cu impurităţile din fosfatul natural, formând săruri complexe.

Procedeele tehnologice utilizate la obţinerea superfosfatului concentrat pot fi clasificate în funcţie de concentraţia acidului fosforic în procedee care utilizează

acid fosforic cu un conţinut de 30–35% P_2O_5 (cel mai des utilizate) şi procedee care folosesc acid fosforic de 50–54% P_2O_5.

Astfel, de exemplu, în procedeul care utilizează roca fosforică cu conţinut mai scăzut de anhidridă fosforică, aceasta se macină şi se depozitează într-un siloz. Roca este dozată prin intermediul unui cântar automat, iar acidul fosforic cu ajutorul unui dispozitiv. Reacţia dintre acidul fosforic şi roca fosforică se produce într-o baterie de patru reactoare cu amestecătoare. În primele două vase, temperatura este de 80–90°C, iar în ultimele, de 70°C. După definitivarea reacţiei în ultimul amestecător, masa de reacţie este trecută într-un vas de granulare. Aici se mai introduc particule fine de superfosfat dintr-un alt siloz, care constituie germenii de granulare. Superfosfatul granulat intră într-un uscător rotativ, unde se fixează forma granulelor prin uscare. Uscarea se realizează cu gaze de ardere care conţin maximum 2 – 3% umiditate. Produsul este preluat de o bandă transportoare şi trecut la sortare pe un sistem de site. Particulele fine se depozitează într-un siloz, iar cele grosiere se introduc într-o moară. Produsul finit rezultă de pe sistemul de site de sortare. Înainte de ambalare, produsului finit i se neutralizează aciditatea liberă, cu amoniacaţi. Astfel va creşte conţinutul de substanţă activă, prin încorporare de azot.

Pentru neutralizare (amonizare) se utilizează amoniac gazos, amoniac lichid sau soluţii amoniacale. În funcţie de raportul NH_3 / P_2O_2 se vor obţine pe lângă amoniacaţi şi alţi compuşi, după reacţiile:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 \quad (NH_3/P_2O_5 = 1/1) \quad (6.18)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + (NH_4)_2HPO_4 \quad (NH_3/P_2O_5 = 2/1) \quad (6.19)$$

$$3\,CaHPO_4 + 2\,NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2H\,PO_4 \quad (NH_3/P_2O_5 = 4/1) \quad (6.20)$$

insolubil şi nu este asimilat de plante

6.2.4 Îngrăşăminte complexe cu azot, fosfor, potasiu

Îngrăşămintele complexe au eficienţă agrochimică superioară. Aceasta devine mai evidentă, dacă între substanţele active există un anumit raport, care este specific fiecărei plante de cultură.

Un alt avantaj al îngrăşămintelor complexe este oferit de posibilitatea obţinerii lor cu un nivel ridicat de substanţă activă, în general peste 50%.

După structura chimică şi după modul de obţinere, îngrăşămintele compuse se clasifică în :

– îngrăşăminte mixte, care sunt amestecuri mecanice de îngrăşăminte simple, cu diverse elemente nutritive;

– îngrăşăminte complexe propriu-zise, care sunt substanţe chimice de sinteză, ce conţin în structura lor mai multe elemente nutritive.

Datorită reacţiilor ce se pot produce în timpul sau după amestecarea componenţilor din îngrăşămintele mixte, combinarea acestora trebuie să respecte anumite reguli de compatibilitate, prin care se evită degradarea sau înrăutăţirea unora din proprietăţile lor fizico-chimice.

Diversele tipuri de îngrăşăminte *mixte* sunt denumite după simbolurile elementelor nutritive ce le conţin : N–P, N–K, P–K, N–P–K, N–P–K–Mg ş.a.

Îngrăşămintele *complexe*, după modul de obţinere, se grupează în:

– nitrofosfaţi, obţinuţi în general prin acţiunea acidului azotic sau a amestecurilor de acid azotic cu alţi acizi minerali asupra rocilor fosfatice. Ei poartă următoarele denumiri: *Nitrofos*, pentru îngrăşământul cu azot şi fosfor şi *Nitrofosca*, pentru îngrăşământul cu azot, fosfor şi potasiu;

– fosfaţii de amoniu se obţin prin reacţia dintre acidul fosforic şi amoniac. Ei sunt denumiţi: *Amfos*, după cum conţin: azot şi fosfor şi *Amfosca*, după conţinutul de azot, fosfor şi potasiu.

6.2.4.1 Îngrăşăminte nitrofosforice

Obţinerea acestor îngrăşăminte se face după o mare diversitate de procedee, care se diferenţiază prin :

– acidul sau amestecul de acizi utilizaţi pentru tratarea rocilor fosfatice;

– modul de fixare a surplusului de ioni de calciu.

Toate procedeele cu amestec de acizi, prin adaos succesiv de acizi sau prin adaos de amestec, se realizează după aceeaşi schemă tehnologică de principiu.

Deşi fiecare procedeu în parte are detalii tehnologice de flux şi de regim diferite, există posibilitatea realizării mai multor procese în aceeaşi instalaţie.

Cel mai cunoscut este *procedeul nitric* care utilizează acidul azotic de 45 – 55% sau 55 – 65% ca reactant pentru descompunerea rocilor fosfatice şi care prezintă o seamă de avantaje, şi anume:

– posibilitatea utilizării acidului azotic obţinut din amoniac, în cantităţi mari şi în condiţii economice convenabile;

– economisirea acizilor sulfuric şi fosforic, a căror producţie este dependentă de resursele naturale;

– schemele tehnologice, în general, sunt simple şi realizabile în instalaţii robuste cu fiabilitate ridicată;

Produsul secundar al proceselor cu acid azotic este azotatul de calciu, care trebuie înlăturat din proces. Fiind higroscopic, menţinerea lui în compoziţia îngrăşămintelor complexe înrăutăţeşte o seamă din proprietăţile fizico-chimice ale acestora.

Prima fază a procesului nitric o reprezintă descompunerea fosfaţilor cu ajutorul acidului azotic, după următoarea reacţie globală :

$$Ca_5(PO_4)_3 + 10\ HNO_3 = 3\ H_3PO_4 + 5\ Ca(NO_3)_2 + HF \qquad (6.21)$$

Reacţia se conduce într-o succesiune de reactoare, la 40–45°C, timp de 1,5–2 ore.

Utilizarea unui exces de acid azotic favorizează avansarea reacţiei p$nă la un randament de 98% şi creează condiţii optime pentru cristalizarea azotatului de calciu.

Soluţia obţinută se răceşte treptat, cu apă şi apoi cu "solă" (soluţie de NaCl), până la –5°C, când cristalizează azotatul de calciu tetrahidrat, care se filtrează pe filtre rotative. Separarea azotatului de calciu se face în proporţie de 80%.

Cele două faze, soluţia acidă şi precipitatul de azotat de calciu tetrahidrat, se prelucrează în continuare separat.

Soluţia acidă, alcătuită din acidul fosforic şi excesul de acid azotic, este supusă amonizării până la pH = 6, când se produc următoarele reacţii:

$$HNO_3\,(\ell) + NH_3\,(g) \rightarrow NH_4NO_3\,(s) \qquad pH = 1{,}2 \qquad (6.22)$$

$$H_3PO_4\,(\ell) + NH_3\,(g) \rightarrow NH_4H_2PO_4\,(s) \qquad pH = 3 - 3{,}2 \qquad (6.23)$$

$$NH_4H_2PO_4\,(s) + NH_3\,(g) \rightarrow (NH_4)_2HPO_4\,(s) \qquad pH = 6 - 6{,}3 \qquad (6.24)$$

Depăşirea acestui pH determină retrogradarea îngrăşământului.

Azotatul de calciu tetrahidrat încorporează o mare cantitate de substanţă activă, sub formă de azot nitric. Cunoscând că la o tonă de îngrăşământ complex rezultă cca. 0,68 t azotat de calciu, necesitatea recuperării acestuia este evidentă. El poate fi recuperat sub formă de azotat de amoniu, prin tratarea soluţiei de azotat de calciu cu amoniac şi dioxid de carbon:

$$Ca(NO_3)_2\,(s) + 2\,NH_3\,(g) + CO_2\,(g) + H_2O\,(\ell) = 2\,NH_4NO_3\,(s) + CaCO_3\,(s) \qquad (6.25)$$

După separarea carbonatului de calciu precipitat, cele două soluţii se pot prelucra împreună, ultimele etape de bază ale procesului fiind concentrarea în vid şi granularea.

Pentru obţinerea sortului de îngrăşământ *nitrofosca*, se adaugă clorură de potasiu în topitura de îngrăşământ, înaintea etapei de granulare. O schemă sugestivă a operaţiilor tehnologice de preparare a îngrăşămintelor *nitrofosca* este prezentată în figura 6.3.

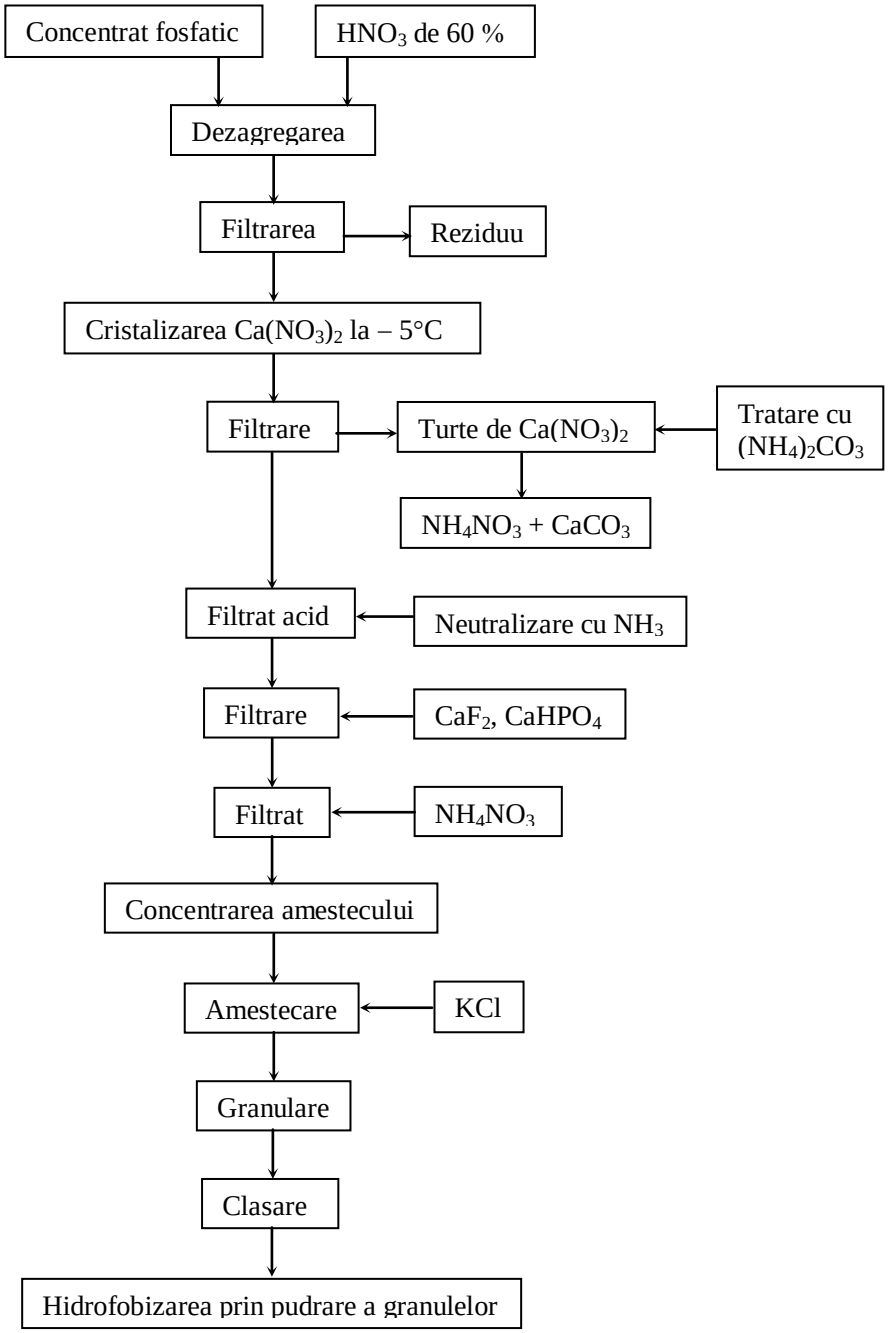


Fig. 6.3 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a îngrăşământului de tip nitrofosca

6.2.4.2 Fosfaţii de amoniu

Îngrăşămintele din această grupă sunt cele mai solubile şi rapid asimilabile. Ele nu sunt higroscopice şi nici nu prezintă dezavantajul aglomerării.

Procesele tehnologice se bazează pe reacţiile de neutralizare ale acidului fosforic cu amoniac. Utilizând rapoarte molare diferite de $NH_3 : P_2O_5$ se pot obţine fosfaţii mono- , di- şi triamoniacali. Obţinerea fosfatului triamoniacal este ocolită, datorită instabilităţii sale. El se descompune la 30 – 40°C.

Practic, aceste îngrăşăminte sunt un amestec de fosfat mono- şi diamoniacal, obţinut prin următoarele reacţii de bază:

$$H_3PO_4\,(\ell) + NH_3\,(g) \rightarrow NH_4H_2PO_4\,(s) \qquad (6.26)$$

$$H_3PO_4\,(\ell) + 2\,NH_3\,(g) \rightarrow (NH_4)_2\,HPO_4\,(s) \qquad (6.27)$$

În general, nu se recomandă transformarea integrală a acidului fosforic în fosfat diamoniacal, când este utilizat ca îngrăș$m$nt, deoarece pierderile de amoniac la uscare sunt mari. În mod curent se produce fosfat diamoniacal cu 10% fosfat monoamoniacal.

Ca ***materie primă*** se utilizează, fie acid *fosforic "termic"*, fie acid *fosforic de extracţie*. Datorită purităţii şi concentraţiei mai ridicate, procesul tehnologic de fabricare a fosfaţilor de amoniu din acidul fosforic "termic", este mai simplu. Acidul fosforic de extracţie se utilizează la o concentraţie de 44%, deci după o primă treaptă de concentrare.

Neutralizarea acestui acid se face în două trepte separate printr-o etapă de purificare.

În prima treaptă, acidul este tratat cu amoniac gazos la temperatura de 110°C până la un pH = 2,5 – 3, când se obţin cantităţi egale de fosfaţi mono- şi diamoniacali şi când vor precipita impurităţile de Fe şi Al sub formă de fosfaţi, precum şi dioxidul de siliciu, format prin hidroliza complecşilor cu fluorul.

Precipitatul este apoi separat din soluţia fosfaţilor de amoniu, prin decantare sau filtrare.

Procesul se continuă cu neutralizarea în treapta a 2-a, până la pH-ul 6 – 6,2. În această etapă problema esenţială o reprezintă reducerea pierderilor de amoniac. Figura 6.4 prezintă variaţia tensiunii de vapori a amoniacului funcţie de temperatură şi de raportul $NH_3 : H_3PO_4$.

Tensiunile mici, deci pierderile reduse, sunt caracteristice temperaturilor joase şi rapoartelor NH_3 / H_3PO_4 mici. Din acest motiv, temperatura este menţinută la max. 80°C, prin recirculare de soluţie mumă rece.

Procesul se continuă cu etapele necesare pentru obţinerea îngrăşăm$ntului solid.

Există două variante:

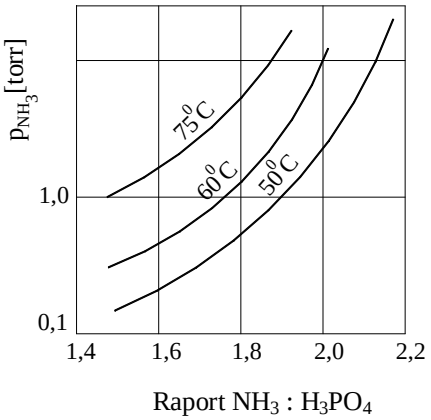


Fig. 6.4 Presiunea de vapori a amoniacului funcție de raportul molar $NH_3 : H_3PO_4$ la diferite temperaturi

– prin cristalizare, care este o variantă complicată, cu numeroase etape;

– prin granulare, care în afară de simplitatea procesului, oferă posibilitatea obţinerii mai multor sortimente.

Pentru sortimentul *Amfosca* se introduce în granulator, împreună cu îngrăşământul, o sare de potasiu. Tot aici sunt recirculate granulele mari sau mici excluse în faza de clasare. Raportul de recirculare este cuprins între 1: 5 – 1: 10.

6.3 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Fabricarea îngrăşămintelor chimice face parte din categoria proceselor chimice care folosesc produse chimice relativ nepericuloase.

Materiile prime utilizate pentru prepararea îngrăşămintelor chimice se vor manevra totuşi cu atenţie, în primul rând *amoniacul*, care apare în instalaţie sub formă gazoasă şi în soluţii lichide. În concentraţie mică în aer, amoniacul provoacă sufocare şi lăcrimare, în concentraţii medii, hemoptizie şi orbire temporară, iar în concentraţii mari poate provoca accidente mortale. În timpul funcţionării normale, concentraţia amoniacului în atmosfera fabricii este relativ mică şi nepericuloasă. Şederea îndelungată în această atmosferă poate provoca tulburări digestive. De precizat că în stare gazoasă, amoniacul este corosiv, distrugând ţesutul pulmonar şi provocând moartea prin asfixie în urma edemului pulmonar. Amoniacul se îndepărtează prin aerisire. Protecţia împotriva amoniacului devine necesară în timpul curăţirii şi reparaţiei aparatelor, reactoarelor şi conductelor, în timpul avariilor. Măsura de protecţie este folosirea măştii cu cartuş pentru absorbţia

amoniacului sau a aparatului cu oxigen. Un amestec gazos concentrat în amoniac este şi explosiv. De aceea, la sudare, aparatul respectiv este în prealabil suflat cu aer. Soluţiile lichide amoniacale devin periculoase în caz de avarii, când este posibilă şi împroşcarea cu astfel de lichide. Doza letală la amoniac concentrat este de 10 ml.

Atât amoniacul gazos, cât şi amoniacul lichid, au acţiune corosivă asupra organismului datorită distrugerii ţesuturilor cu care vine în contact, prin degradarea hidrolitică a proteinelor cauzată de ionul OH^-. Degradându-se proteinele şi producând solubilizarea lor, accesul spre zone mai profunde rămâne liber şi rănile astfel formate se vindecă greu.

Acizii azotic, fosforic şi *sulfuric* au acţiune corosivă asupra organismului, prin distrugerea ţesuturilor cu care vin în contact, prin coagularea, precipitarea şi în unele cazuri deshidratarea proteinelor, provocate de ionul H^+. Coagularea proteinelor duce la formarea unei cruste, necroze de coagulare, care protejează într-o oarecare măsură pătrunderea în adâncime a acidului. Doza letală pentru acidul azotic concentrat este de 10 – 15 g, iar pentru acidul fosforic 3 – 5 g.

Acţiunea acestor substanţe corosive ingerate se manifestă mai ales la nivelul buco-faringian, al esofagului şi stomacului, pe care le ard, având ca urmare stenoza faringiană, esofagiană sau pilorică, cu blocarea tubului digestiv.

Primul ajutor este de importanţă majoră şi trebuie să se facă rapid de către cel în cauză sau cei din preajma lui: ingerare de apă (diluarea substanţei corosive) şi provocarea de vărsături. Dacă este la îndemână, se foloseşte un antidot.

În cazul *acizilor* se administrează o suspensie apoasă de MgO (25 – 40 g/l). Nu se foloseşte pentru neutralizare bicarbonat de sodiu, căci degajarea de dioxid de carbon grăbeşte perforaţia gastrică.

În cazul *bazelor* se administrează acid acetic 1% (oţet alimentar diluat de 10 ori). Rănile exterioare se spală cu apă din abundenţă. Se apelează la ajutorul medicului.

La fiecare loc de muncă se respectă cu stricteţe normele de protecţia muncii şi se poartă echipamentul de protecţie adecvat personalului muncitor şi tehnic i se efectuează instructajul periodic de organizare şi funcţionare a fiecărei instalaţii în parte.

7. TEHNOLOGIA COMBUSTIBILILOR

7.1 Consideraţii generale

Industria în general şi industria chimică şi alimentară în special sunt mari consumatoare de energie. Asigurarea necesarului de energie termică pentru industrie, este una din problemele grele şi complexe ale perioadei actuale.

Energia termică se obţine pe seama combustibililor şi într-o măsură mai mică pe seama reacţiilor exoterme industrializate.

Combustibilii sunt substanţe organice naturale sau artificiale care se combină rapid cu oxigenul atmosferic, producând energie termică. Această reacţie este exotermă şi este cunoscută sub denumirea de ardere, fiind caracteristică combustibililor.

7.2 Clasificarea şi caracterizarea combustibililor

Clasificarea combustibililor se face după starea de agregare a acestora în combustibili solizi, lichizi şi gazoşi, tabelul 7.1.

Caracterizarea combustibililor se face după compoziţie şi puterea calorifică.

Compoziţia combustibililor solizi şi lichizi se exprimă în procente de greutate ale elementelor C, H, O, N, S, ale apei (umiditate, W) şi ai componenţilor minerali anorganici (cenuşa, A).

Orice combustibil este alcătuit din masa combustibilă şi balast (cenuşă şi umiditate).

Masa combustibilă $m_{comb.}$, este formată din masa organică convenţională (substanţe ce conţin C, O, H, N), cărbunele fix (C_f , cocsul fără cenuşă, adică reziduul solid rămas după degajarea materiilor volatile) şi sulful volatil (S_v , din substanţele organice şi sulfuri).

Masa combustibilă aparentă m_c **,** reprezintă combustibilul anhidru şi lipsit de cenuşă determinată prin calcinare la t = 850°C.

Tabelul 7.1 *Clasificarea combustibililor chimici*

Starea de agregare	Proveniența	
	naturali	Artificiali și sintetici
Solizi	– turbă – lignit – cărbune brun – huilă – antracit – șisturi combustibile (șisturi bituminoase) – lemn	– mangal – cocs – semicocs – cocs de petrol – deșeuri combustibile (rumeguș, talaș, coji de semințe)
Lichizi	– țiței	– benzină – petrol lampant – motorină – păcură – gaze lichefiate – alcooli
Gazoși	– gaze naturale – gaze de sondă	– gaz de apă – gaz de aer – gaz mixt – gaz de cocserie – gaz de cracare – gaz de furnal – hidrogenul – acetilena

Masa combustibilă reală m_r **,** reprezintă combustibilul anhidru şi fără masă minerală, dar conţinând sulful din sulfuri.

Masa organică m_{org} , reprezintă combustibilul anhidru şi fără masă minerală.

Masa minerală, m_{min}**,** sau anorganică a combustibilului este formată din substanţe minerale care prin calcinare la 850°C se transformă în cenuşă.

Umiditatea totală W_t , reprezintă conţinutul total de apă al combustibilului, fiind alcătuită din *umiditatea liberă* W_u (aparentă, determinată prin simplă uscare în aer), *umiditatea higroscopică* W_h (determinată prin uscare în etuvă la 105°C), *umiditatea de constituţie* W_{ct} (determinată prin uscare la temperaturi ridicate).

Carbonul C al unui combustibil reprezintă conţinutul în carbon din masa combustibilă. Carbonul din carbonaţii conţinuţi în masa minerală are simbolul (CO_2) M şi se determină separat.

Hidrogenul H al unui combustibil este conţinutul de hidrogen din masa combustibilă. Nu se ţine cont de apa de cristalizare a diferiţilor compuşi din masa minerală combustibilă.

Sulful total S_{tot} este numai parţial combustibil, aşa numitul sulf volatil S_v, restul fiind sulful mineral, S_m ce rămâne în cenuşă: $S_{tot} = S_v + S_m$.

Materiile volatile sunt produsele ce se elimină din masa combustibilului anhidru, la încălzire, în absenţa aerului la t = 850 – 900°C.

Se defineşte o compoziţie de lucru iniţială, "**i**", corespunzătoare combustibilului conţinând umiditatea şi cenuşa cu care este dat în folosinţă (W_t + m_{min} + m_{comb}), o compoziţie de lucru pentru analiză "**a**"**,** combustibilul de granulaţie sub 0,2 mm după uscare în aer ($W^a = W_h + W_u$) din masa minerală şi masa combustibilă, şi respectiv o compoziţie de lucru anhidră "**anh**", combustibilul lipsit de umiditate, format din $m_{min} + m_{comb}$.

Compoziţia combustibililor gazoşi se referă la conţinutul în procente de volum al gazelor din care sunt alcătuiţi aceştia: CH_4, H_2, CO, C_mH_n, CO_2, N_2 ; $CO_2 + N_2$ alcătuiesc balastul, partea necombustibilă.

Puterea calorifică reprezintă cantitatea de energie termică degajată la arderea completă a unităţii de masă de combustibil solid (1 kg) lichid (1l) sau gazos ($1m^3N$). Deoarece prin arderea combustibilului rezultă apă, se defineşte puterea calorifică superioară Q_s , când se obţine apa în stare lichidă şi inferioară Q_i **,** când se obţine apa în stare gazoasă (căldura latentă de vaporizare a apei este egală cu 2256 kJ/kg, diminuând puterea calorifică superioară).

Compoziţia chimică a combustibililor (conţinutul de C, H, O, N, S în %) se determină prin **analiza elementară,** iar umiditatea, cenuşa şi puterea calorifică prin **analiză tehnică.** Corelaţia calitativă a rezultatelor unei analize elementare cu cele ale analizei tehnice este prezentată în diagrama din figura 7.1.

Puterea calorifică obţinută pentru diferiţi combustibili se poate analiza din datele tabelului 7.2.

Raportat la kg, hidrogenul degajă prin ardere cea mai mare căldură (143 MJ/kg). Dar, hidrogenul fiind gaz, ne interesează căldura de ardere raportată la $1m^3$ de gaz. Această căldură este mică în raport cu alte gaze combustibile, sub 11 MJ/m^3N, faţă de aproape 36 MJ/m^3N la CH_4 sau chiar 90 MJ/m^3N la propan. Chiar şi CO are ceva mai mult 12,62 MJ/m^3N.

Prezenţa hidrogenului în moleculele unui combustibil îi creşte puterea calorifică. De aceea hidrocarburile au cele mai mari puteri calorifice. Prezenţa hidrogenului se resimte favorabil în cărbuni. Astfel huilele cu un conţinut de 5% H_2 au o putere calorifică mai mare decât antracitul (cu cca. 1% H_2) şi decât grafitul

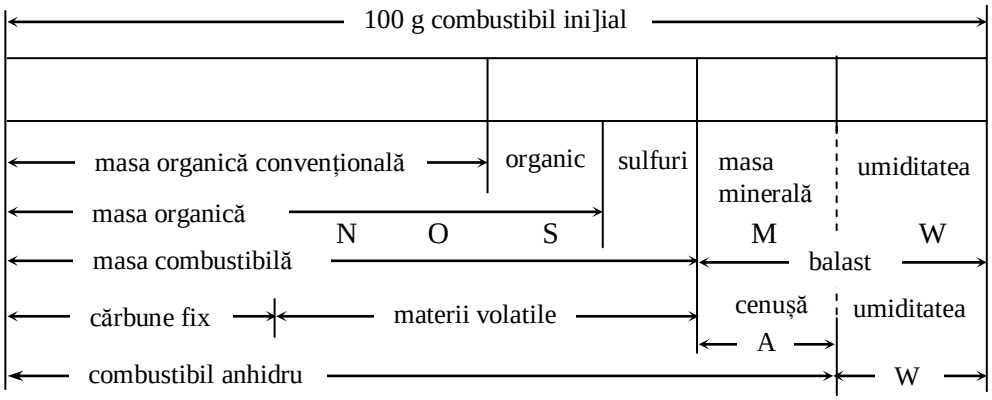


Fig. 7.1 Corelarea rezultatelor analizei elementare şi a analizei tehnice ale unui combustibil solid

(cca. 0,1% H_2). Q_i ai acestor combustibili sunt: 35,5 MJ/kg, antracit: 33,50MJ/kg, grafit: 32,80 MJ/kg, lignit: 25,70 MJ/kg, lemn: 16,51 MJ/kg. (la lemn hidrogenul se blochează cu oxigenul, în celuloză).

Prezenţa oxigenului în moleculele combustibile se repercutează defavo-rabil asupra puterii calorifice. Astfel, raportat la kg, metanolul care are în moleculă un atom de oxigen (50% în greutate) are ceva mai puţin de jumătate din puterea calorifică a benzinelor unde conţinutul de oxigen este mai mic. Dar, metanolul fiind lichid, la 1l metanol puterea calorifică este 15,34 MJ/l, jumătate din a benzinei 30,70 MJ/l. Aceasta ar însemna că dacă s-ar găsi o sursă ieftină de metanol şi acesta s-ar utiliza drept combustibil în locul benzinei, ar fi necesar să se dubleze atât rezervorul de carburanţi, cât şi capacitatea sau numărul staţiilor de alimentare.

Dintre gaze, cel mai uşor se transportă prin conducte la distanţe mari, metanul, şi are Q_i mai mare de trei ori faţă de Q_i a CO şi H_2 care nu pot fi transportate. CO şi H_2 s-ar putea transporta doar lichefiaţi sau absorbiţi, în cilindri grei, deci este foarte incomod. Etanul ar fi şi mai avantajos, dar se află în cantităţi mici în natură, iar sinteza lui este mai dificilă decât a metanului. De aceea se depun eforturi pentru a obţine metan din cărbune, cu scopul de a înlocui gazele naturale după epuizarea lor.

Puterea calorifică a combustibililor solizi se determină cu bomba calorimetrică (calorimetru Berthelot – Nahler) arderea desfăşurându-se sub presiune de oxigen. Puterea calorifică a combustibililor lichizi şi gazoşi se determină cu calorimetrul Junkers, prin arderea unui volum de combustibil, stabilind energia termică produsă din variaţia temperaturii şi din masa apei trecută prin calorimetru în timpul determinării.

Tabelul 7.2 *Puterea calorifica a unor substante si materiale combustibile*

Combustibil	Putere calorifica superioara Q_s		Putere calorifica superioara Q_{si}		
	MJ/kg kcal/kg	MJ/m^{3}N kcal/m^3	MJ/kg kcal/kg	MJ/l kcal/l	MJ/m^{3}N kcal/m^3
Oxid de carbon, CO	10,10 2415	12,62 3017	10,10 2415		12,62 3017
Hidrogen, H_2	142,92 34159	12,75 3048	120,91 28900	G A	10,79 2579
Metan, CH_4	55,51 13267	39,72 9494	50,02 11955	Z E	35,79 8555
Propan, C_3H_8	49,99 11948	98,33 23501	46,00 10993		90,47 21624
Acetilena, C_2H_2	49,91 11928	57,98 13857	48,22 11524		56,02 13388
2,2,4-Trimetilpentan (izo-octan)	47,85 11437		44,38 10608	30,71 7338	
Benzina	46,02 11000	L	43,10 10300	30,70 7315	(ρ = 0,71)
Motorina	45,61 10900	I	43,10 10300	37,82 9040	(ρ = 0,88)
Metanol CH_3OH	22,30 5330	H I	19,37 4630	15,34 3667	(ρ = 0,792)
Etanol C_2H_5OH	29,71 7100	D E	26,68 6400	21,15 5055	(ρ = 0,788)
Etanol 90%	26,74 6390		23,70 5665	19,43 4645	(ρ = 0,82)
Trinitrat de glicerina	6,82 1630		6,34 1514		
Grafit	32,79 7838	S	32,79 7838	Formula bruta:	
Antracit (masa combustibila)	33,61 8032	O L	33,50 8007	$CH_{0,255°0,016}$	
Huila slaba (m.c.)	36,50 8727	I D	35,55 8497	$CH_{0,565°0,023}$	
Lignit (m.c.)	26,78 6400	E	25,70 6142	$CH_{0,858°0,291}$	
Lemn (m.c)	18,11 4328		16,51 3946	$CH_{1,630°0,55}$	

Pentru a înţelege mai bine cum se calculează Q_i şi Q_s să luăm ca exemplu, reacţia de ardere a metanului şi să ţinem cont că: $Q = -\Delta H_a$; $M_{CH_4} = 16g$:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad (7.1)$$

Din tabelul din Anexa 4 se vor lua valorile pentru entalpiile de formare ale substanţelor. Se consideră apa ^n starea de agregare lichidă şi se va obţine:

$$\Delta H_a = -890,5 \text{ kJ/mol} \qquad (7.2)$$

Schimbând semnul şi raportând la 1kg se obţine: Q_s = 55,66 MJ/kg ; raportând la $1m^3N$ se obţine Q_s = 39,73 MJ/m^3N.

%n continuare se efectuează calculele, consider$nd apa ^n stare de agregare gazoasă (se utilizează tabelul din anexa 4).

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad (7.3)$$

Se va obţine:

$$\Delta H_a = -802,43 \text{ kJ/mol} \qquad (7.4)$$

Schimbând semnul şi raportând la 1kg se obţine Q_i = 50,15 MJ/kg ; raportând la $1m^3N$ se obţine Q_i = 35,80 MJ/ m^3N.

Diferenţa dintre cele două puteri calorifice este pentru CH_4 de cca. 4 MJ/m^3N, adică Q_i reprezintă 10% din Q_s. Înseamnă că la arderea metanului, aproximativ 10% din căldură se pierde prin coş, sub forma căldurii latente de vaporizare a apei.

Diferenţa dintre Q_i şi Q_s este de 15% pentru hidrogen şi 7,3% pentru benzină.

7.3 Dispozitive de ardere. Cuptoare industriale

Pentru conducerea corectă a proceselor de ardere, dimensionarea corespunzătoare a elementelor constructive ale instalaţiilor de ardere este necesar să se cunoască unele mărimi care se stabilesc prin calcule. Pentru efectuarea acestora, se porneşte de la compoziţia de lucru a combustibilului şi de la puterea calorifică. În general se calculează:

– volumul de aer, în m^3N/kg, necesar arderii complete a combustibilului, ţinând cont de consumul de oxigen pentru arderea elementelor combustibile (1 kg carbon consumă 8/3 kg oxigen, 1 kg hidrogen consumă 8 kg oxigen, 1 kg sulf consumă 1 kg oxigen);

– excesul de aer, în m^3N/kg, necesar pentru combustia totală a întregii cantităţi de combustibil, care depinde de tipul de combustibil (solid, lichid sau gaz);

– volumul gazelor de ardere, în m^3N/kg, care depinde de compoziţia de lucru a combustibilului, de coeficientul excesului de aer şi de fracţiunea de combustibil arsă incomplet;

– temperatura de ardere, în °C, *calorimetrică* (temperatura la care întreaga energie termică a combustibilului este utilizată pentru încălzirea produselor de ardere) şi *reală* (temperatura care ţine seama şi de pierderea de energie termică existentă întotdeauna în condiţiile reale de lucru).

– randamentul de ardere sau randamentul focarului η_f, ^n %: raportul dintre energia termică utilizată în unitatea de timp [kJ/h], $Q_{utilă}$ şi energia termică introdusă în ardere, în unitatea de timp [kJ/h] $Q_{introdusă}$, adică: $\eta_f = \frac{Q_{util@}}{Q_{introdus@}}$;

– consumul de combustibil m_c [kg/h] necesar pentru producerea cantităţii de energie termică utilă $Q_{utilă}$, adică: $m_c = \frac{Q_{util@}}{\eta_f \cdot Q_i}$;

Arderea combustibilului în condiţii tehnice corespunzătoare se realizează într-o instalaţie adecvată, un dispozitiv special care se numeşte ***focar.***

În general, orice focar se compune dintr-un spaţiu de combustie, din dispozitive pentru amestecarea combustibilului cu aerul, la care, după caz, se mai adaugă şi alte dispozitive. Focarele sunt adaptate în funcţie de starea de agregare, puterea şi granulaţia combustibilului. Se disting astfel, focare pentru arderea combustibililor solizi, lichizi şi gazoşi.

Focarele *cu grătar* sunt utilizate pentru arderea combustibililor solizi. Combustibilul solid sub formă de granule (Φ = 2 – 80 mm) se arde în strat vărsat, iar combustibilul solid sub formă de praf (Φ = 50 – 500 μm), se arde în suspensie sau în stare fluidizată, figura 7.2.

Arderea combustibilului solid în strat vărsat este foarte complexă, trebuind rezolvate probleme de încărcare şi ardere a combustibilului, de separare şi evacuare a cenuşii.

Cărbunele din coşul de alimentare 1 coboară continuu pe un grătar rulant 2, (confecţionat din material refractar) şi împreună cu acesta ajunge progresiv la temperaturi tot mai mari. Prin canalul 6, şi prin orificiile grătarului se aduce aerul în contact cu granulele din stratul incandescent de combustibil, unde se vor produce următoarele reacţii de ardere exoterme:

$$C + ½\ O_2 \rightarrow CO \qquad (7.5)$$

$$CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (7.6)$$

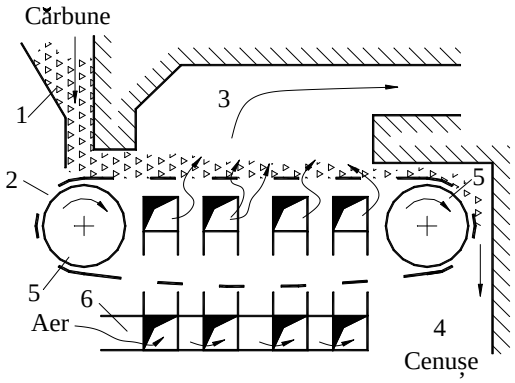


Fig. 7.2 Focar cu grătar rulant pentru arderea combustibilului solid, în strat:
1 - coș de alimentare; 2 - grătar; 3 - camera de combustie; 4 - gură pentru evacuarea cenuşii; 5 - role acționare grătar; 6 - conductă pentru aer.

Dacă grosimea stratului de cărbune este prea mare, se produce şi reacţia endotermă:

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO \qquad (7.7)$$

Cenuşa rămasă după ardere este evacuată prin răsturnare 4, într-un aparat de transport. Grătarul este acţionat şi se sprijină pe rolele 5.

Camera de combustie 3, respectiv spaţiul delimitat de pereţii focarului, serveşte pentru combustia completă a produşilor gazoşi de pirogenare sau gazeificare parţială a cărbunelui. Volumul camerei de combustie este adaptat cantităţii de gaze pe care o produce combustibilul.

Focarele *cu injector* sunt utilizate pentru arderea combustibililor lichizi. Combustibilii lichizi se ard sub formă de suspensie în aer, care se pregăteşte în injectoare.

Deoarece arderea combustibililor lichizi este mai rapidă şi nu produce cenuşă, construcţia focarelor pentru combustibilii lichizi este simplă şi se reduce la două elemente: injector şi cameră de combustie.

Reacţiile care se produc la arderea combustibililor lichizi sunt:

$$C_nH_m \rightarrow nC + m/2\ H_2 \quad \text{(pirogenarea)} \qquad (7.8)$$

$$C_nH_m + (n + m/4)\ O_2 \rightarrow nCO_2 + m/2\ H_2O \quad \text{(oxidarea)} \qquad (7.9)$$

Pentru a favoriza reacţia de oxidare, combustibilul trebuie dispersat în picături cât mai fine. Dispersarea va induce o vaporizare intensă prin creşterea suprafeţei. Astfel, arderea combustibilului lichid se va face mai mult în fază de vapori decât în fază lichidă. Procesul de dispersare se realizează prin accelerarea mecanică sau pneumatică a fluxului de combustibil lichid, care forţează desprinderea

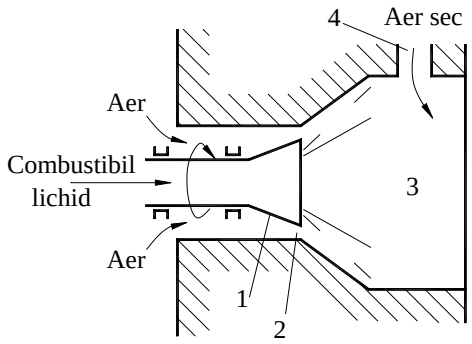


Fig. 7.3 Focar cu injector mecano-pneumatic pentru combustibil lichid:
1 - cupă rotativă; 2 - conductă intrare aer; 3 - cameră de ardere;
4 - canale aer suplimentar

acestuia în picături. În acest scop se utilizează injectoare cu abur, cu aer, mecanice, mixte etc. În figura 7.3 se prezintă un injector mecano – pneumatic, în care combustibilul lichid este centrifugat în cupa rotativă 1 intră în fluxul de aer comprimat 2 şi apoi în camera de ardere 3. Restul de aer, necesar combustiei totale se aduce în camera de ardere prin canalul 4. Volumul camerei de ardere este mai mic decât la combustibilii solizi. Tot prin sistemul de injecţie se ard şi combustibilii solizi, sub formă de praf.

Focarele *cu arzătoare* sunt utilizate pentru arderea combustibililor gazoşi. Construcţia acestora este limitată la două elemente, arzătorul şi camera de combustie. În anumite condiţii, când se realizează viteze mari de ardere, volumul calculat al camerei de combustie rezultă atât de mic, încât practic se renunţă la el (ardere catalitică sau ardere fără flacără).

Arzătoarele au rolul de a pregăti amestecul aer – combustibil, de a-l introduce în cuptor şi de a asigura stabilitatea flăcării.

Un rol important în funcţionarea arzătoarelor o are presiunea gazului în conducta de alimentare. Ea poate fi utilizată pentru antrenarea totală sau parţială a aerului necesar arderii. În figura 7.4 se prezintă un arzător de gaz, cu ardere în flacără.

Alimentarea gazului se face de la conducta 1, iar alimentarea aerului de la conducta 2. Gazul combustibil şi aerul se amestecă, printr-o curgere turbulentă în tubul 3. Capul ceramic 4 serveşte pentru pregătirea arderii rapide a amestecului combustibil. Arderea propriu-zisă se face pe suprafaţa arzătorului 5 şi în adânciturile 6. Canalele înguste 7 blochează deplasarea inversă a flăcării.

Diversele substanţe chimice şi petrochimice sunt prelucrate în scopuri tehnologice, utilizând entalpia gazelor de ardere în instalaţii tehnice numite ***cuptoare*** *industriale*, unde se realizează: arderea combustibilului şi producerea

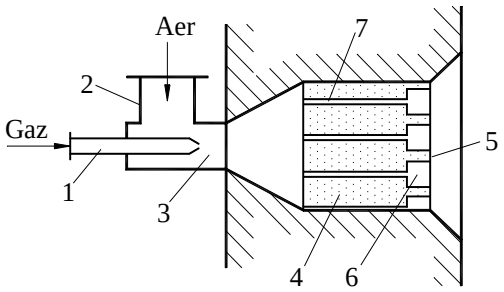


Fig. 7.4 Focar cu arzător pentru gaz cu ardere fără flacără: 1,2 - conducte; 3 - tub de amestecare gaze; 4 - cap ceramic; 5 - suprafaţă arzător; 6 - adânciturile arzătorului; 7 - canale

unor gaze de ardere fierbinţi, încălzirea substanţelor prelucrate, pe seama căldurii de ardere, recuperarea energiei termice reziduale din gazele arse, transportul gazelor prin toate elementele funcţionale ale cuptorului şi evacuarea lor prin coş.

Sunt utilizate următoarele tipuri de cuptoare industriale:

• Cuptoare *orizontale* sau cuptoare tunel, pentru arderea produselor solide fasonate, figura 7.5, alcătuit din: focarul 1, cu componentele sale, arzătorul şi came-

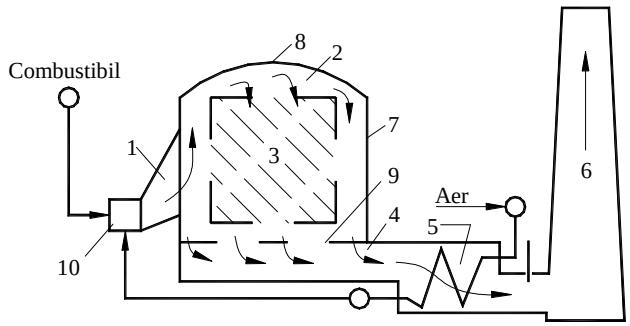


Fig. 7.5 Schema unui cuptor orizontal, tip cameră: 1 - focar; 2 - cameră de ardere; 3 - ^ncărcătură; 4 - canale gaze arse; 5 - recuperator energie termică; 6 - coş evacuare gaze arse; 7 - pereţi; 8 - boltă; 9 - vatră; 10 - registru reglare flux de gaze

camera de combustie, camera de ardere 2, cu încărcătura 3, canalele pentru gazele arse 4, recuperatorul de energie termică 5 şi coşul 6. Ca elemente constructive se mai disting: pereţii 7, bolta 8, vatra cuptorului 9 şi registrul fluxului de gaze 10.

• Cuptoare *verticale* sau cuptoare cu cuvă, pentru arderea sau prelucrarea solidelor granulate, figura 7.6, în care materialul se prelucrează în amestec cu combustibilul solid. Încărcarea se realizează pe la partea superioară, prin dispozitivul 1. De aici, sub acţiunea gravităţii, amestecul coboară trecând succesiv prin zona I de pre^ncălzire, prin zona II de temperatură maximă şi de transformare chimică şi apoi prin zona III de răcire şi evacuare. Aerul de combustie circulă în contracurent cu materialele solide. El se introduce în partea inferioară a cuptorului, prin dispozitivul 2, după ce parcurge, în sens ascendent, zona de răcire III, ajunge în zona II, unde participă la combustie. Gazele de ardere G.A., formate în zona II, continuă drumul ascendent prin zona I, ajungând la dispozitivul 1, de unde vor fi evacuate în atmosferă sau colectate pentru utilizare.

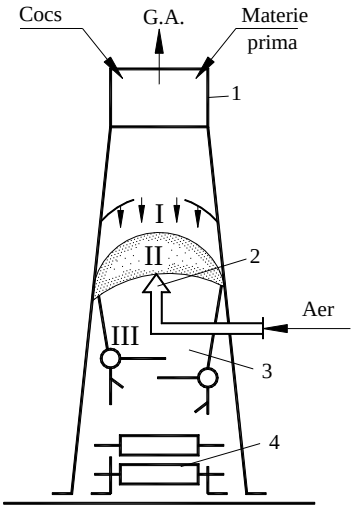


Fig. 7.6 Schema unui cuptor vertical: 1 - dispozitiv încărcare şi evacuare gaze de ardere G.A.; 2 - dispozitiv intrare aer; 3 - dispozitiv evacuare material solid; 4 - bandă transport; I zonă de preîncălzire, II zonă de combustie, III zonă de răcire

Materialul solid este evacuat prin dispozitivul 3 şi este transportat cu o bandă transportoare 4 sau cu un alt mijloc mecanic.

• Cuptoarele *tubulare* pentru prelucrarea termică a fluidelor, figura 7.7, sunt specifice industriilor petroliere, petrochimice şi chimice.

Fluidele de prelucrat circulă prin ţevile 1 şi 2, care sunt montate sub formă de serpentină sau de fascicol în interiorul cuptorului. Căldura este produsă prin arderea unui combustibil lichid sau gazos, pregătit în amestec cu aerul 3 în arzătoarele 5. În zona I a cuptorului, căldura se transmite în mod prioritar prin

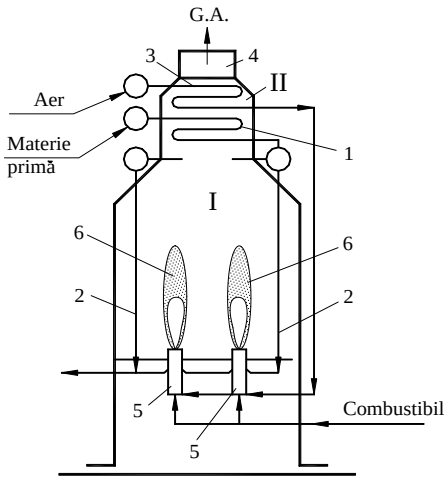


Fig. 7.7 Schema unui cuptor tubular: 1,2,3 - conducte; 4 - coş evacuare gaze de ardere G.A.; 5 - arzătoare; 6 - flăcări; I zonă de încălzire, II zonă de răcire - preîncălzire

radiaţie de la flacără 6, la substanţa de prelucrat, existentă în ţevile 2. Gazele de ardere rezultate de la arzătoarele 5, în drumul lor ascendent vor trece prin zona II, unde vor încălzi prin convecţie ţevile preîncălzitorului 1 şi a recuperatorului 2, după care fiind răcite vor fi evacuate prin coşul 4.

7.4 Tehnologia valorificării combustibililor solizi

7.4.1 Stare naturală. Proprietăţi

Dintre combustibili se vor prezenta în acest capitol combustibilii solizi, iar dintre aceştia, cărbunii. Cărbunii sunt substanţe naturale, solide, combustibile, alcătuite din combinaţii cu structuri complexe ale carbonului, conţinând, în proporţii mici, hidrogen, oxigen şi sulf. Cărbunii naturali sunt rezultatul unui proces global de transformare fizico-chimică şi biochimică, sub acţiunea diferiţilor factori naturali a depozitelor vegetale. Procesul de transformare, denumit încarbonizare sau carbonificare, poate avea loc în două etape: humifiere (transformare în condiţiile unui deficit de oxigen şi în prezenţa microorganismelor) şi pietrificare sau metamorfozare (transformarea produselor de humifiere sub acţiunea simultană a temperaturilor de 300 – 900°C şi a presiunilor ridicate.

Cărbunii formează, în rocile sedimentare ale scoarţei terestre, depozite mari denumite *zăcăminte*, din care se exploatează pentru a fi aduşi în circuitul economic.

Când depozitul natural de cărbuni este situat la adâncimi mici (max. 100 m), exploatarea se face prin cariere, adică prin săpături la suprafaţa scoarţei terestre (exploatare la zi). Dacă depozitul natural se află la adâncimi mari (max. 1500 m), exploatarea necesită săpături în scoarţa terestră, sub formă de puţuri, galerii, abataje etc., care constituie mijloacele exploatării miniere subterane. Principalele exploatări carbonifere din ţara noastră se găsesc în Valea Jiului (Petrila, Lupeni, Aninoasa etc.) de unde se extrage un cărbune brun, uneori huilă, utilizat la obţinerea de semicocs şi cocs, precum şi în bazinul carbonifer al Olteniei (Rovinari, Motru, Tismana etc.) de unde se extrag ligniţi, utilizabili în scopuri energetice.

În funcţie de vechimea lor (vârsta geologică) se cunosc următoarele clase de cărbuni: turba (70 – 90% apă, care se reduce după uscare naturală la 20 – 25%, Q_i = 19 – 20 MJ/kg), cărbunii bruni sau ligniţii (30 – 60% apă, după uscare naturală se reduc la 15 – 20%, Q_i = 20 – 30 MJ/kg), huilele sau cărbunii de piatră (2 – 10% apă, se reduce după uscare naturală la 1 – 6%, Q_i = 30 – 32% MJ/kg), antracitul (conţinut de carbon > 95%, Q_i = 32 –34 MJ/kg).

Pentru alegerea variantei optime de prelucrare a cărbunilor este necesară cunoaşterea structurii acestora. În cărbuni sunt prezente structurile macromoleculare aromatice policondensate, cu catene laterale parţial ciclizate şi parţial oxidate. Gradul de condensare al nucleelor aromatice creşte cu gradul de încarbonizare, iar numărul şi mărimea structurilor laterale se reduce. Încarbonizarea tinde spre a transforma progresiv structura cărbunilor din seria : turbă, cărbuni bruni, huilă, antracit, într-o structură grafitică. Relaţia dintre structură şi proprietăţile chimice determină reactivitatea cărbunilor.

Dintre principalele proprietăţi chimice se amintesc:

Oxireactivitatea, capacitatea cărbunilor de a reacţiona cu oxigenul şi cu alţi oxidanţi. Se disting următoarele tipuri de oxidări:

- *Lentă*, care are loc sub acţiunea oxigenului din aer, în condiţii de temperatură normală. Începe cu absorbţia ireversibilă a O_2 prin formarea unor grupări funcţionale, care se transformă până la degradare şi eliberare de CO_2;
- *Rapidă*, este un proces caracteristic temperaturilor ridicate, începe la temperatura de aprindere şi creşte cu nivelul de ^ncarbonizare (procesul global de transformare fizico-chimică şi biochimică a depozitelor vegetale ^n cărbune). Substanţa organică a cărbunelui se transformă în gaze;
- Cu *oxidanţi lichizi* (H_2SO_4, HNO_3, H_2O_2 etc.) sub acţiunea cărora în masa cărbunelui se formează grupe funcţionale carboxilice. Dacă acţiunea oxidanţilor lichizi este prelungită, din masa de reacţie se separă acizi organici inferiori.

Carboxireactivitatea reprezintă proprietatea cărbunilor de a reacţiona la temperaturi ridicate cu dioxid de carbon în procesul de gazificare pentru fabricarea combustibililor gazoşi artificiali ($\Delta H > 0$).

Hidrogenarea reprezintă capacitatea cărbunilor de a adiţiona hidrogen şi de a se transforma printr-un complex de reacţii într-un amestec de hidrocarburi lichide asemănătoare ţiţeiului. Hidrocarburile obținute sunt utilizate drept combustibili lichizi.

Pirogenarea este procesul de transformare fizică şi chimică a cărbunilor prin încălzire progresivă în absenţa aerului, cu obţinerea de gaze combustibile, apă, un lichid organic complex denumit *gudron* şi un reziduu cărbunos solid, denumit *cocs***.**

7.4.2 Prepararea şi valorificarea cărbunilor

După *exploatarea directă*, cărbunii bruţi au proprietăţi neomogene sub aspectul granulaţiei, a umidităţii şi a conţinutului de steril (cenuşă), necesit$nd operații de *prelucrare* sau *preparare.*

În condiţii economice convenabile, valorificarea cărbunilor este posibilă numai după prelucrări fizico – mecanice care nu produc transformări de ordin chimic, cum ar fi: clasarea granulometrică, zdrobirea, concentrarea prin spălare, flotarea sau concentrarea prin separare hidrogravitaţională. O atenţie deosebită se acordă modului de depozitare care are influenţă asupra degradării unor proprietăţi utile (compoziţie chimică elementară, granulaţie, putere calorifică, capacitate de cocsare etc.) precum şi asupra posibilităţii de autoaprindere.

Ca operaţii termice sau termomecanice de preparare sunt utilizate **uscarea** (cu ajutorul aburului saturat şi sub presiune) şi **brichetarea** (transformarea prafului de cărbune ^n bucăți mari). Praful de cărbune reprezintă 25 – 50% din cărbunele extras şi nu poate fi consumat integral prin ardere în focarele cuptoarelor menajere. Brichetarea se efectuează fără liant, pentru cărbunele brun pământos, prin simplă presare (formare) sau cu liant, la cald, pentru praful provenit din restul de varietăţi de cărbune şi pentru semicocs. Ca lianţi se utilizează bitum petrolier, smoală din gudronul de la cocsificare şi leşii bisulfitice de la fabricarea celulozei, fiind respectate următoarele etape: măcinare, clasare, uscare, amestecare la cald, presare şi răcire.

După preparare, cărbunii sunt pregătiţi pentru **valorificare**. Există două procedee de valorificare, *energetică,* adică arderea în focare pentru producerea de energie termică sau de energie termoelectrică şi *tehnologică.* Valorificarea tehnologică a cărbunelui se realizează prin:

– pirogenare sau transformare termo-chimică în absenţa aerului cu obţinere de cocs ($t = 900 – 1200°C$) sau semicocs ($t = 550 – 700°C$);

– gazeificarea, cu ajutorul unor agenţi de gazeificare în gazogene, cu obţinerea de gaze (CO_2, CO, H_2, CH_4) gudron, ape amoniacale şi cenuşă;

– hidrogenarea, la presiuni şi temperaturi ridicate în prezenţa cataliza-torului, având loc transformarea cărbunilor într-un amestec de hidrocarburi lichide (benzină, petrol, motorină, uleiuri) prin reacţii de hidrogenare distructivă, sub acţiunea hidrogenului, scindare a legăturilor ^ntre atomii de carbon şi prin hidrogenarea moleculelor nesaturate, formate la scindare;

– valorificarea produselor secundare.

Dintre metodele de valorificare a cărbunilor se va prezenta metoda *pirogenării* sau *cocsării* cu *obţinere de cocs*, considerată ca fiind o cale importantă de valorificare a cărbunilor.

Cocsificarea (cocsarea) este un procedeu de prelucrare a cărbunilor prin încălzire, în absenţa aerului, la temperaturi între 900 – 1200°C, cu obţinere de cocs.

Materiile prime de bază sunt huilele cocsificabile (varietate grasă sau semigrasă), care se pregătesc cu liant după modul prezentat anterior.

Cocsarea cuprinde un ansamblu de fenomene fizice şi chimice care se desfăşoară concomitent şi cu viteze diferite. Astfel, după eliminarea apei şi a gazelor adsorbite, până la 150°C se produc:

– descompuneri asociate cu degazări (decarboxilări, dezalchilări, scindări), care se desfăşoară între 150 – 300°C, în care sunt antrenate mai mult structurile periferice ale macromoleculelor cărbunoase;

– descompuneri asociate cu înmuierea cărbunelui, în care sunt antrenate structurile aromatice din partea centrală a macromoleculelor cărbunoase. Acestea se produc între 300 – 400°C. Fragmentele macromoleculare rezultate sunt lichide şi explică prin aceasta starea plastică, în acest interval, a masei de cocsare;

– aglutinarea sau contopirea în bloc a componenţilor masei de cocsificare, care se produce între 450 – 550°C. La aglutinare participă fragmentele macromoleculare, formate în etapa anterioară de plastifiere. La limita superioară de temperatură a domeniului de aglutinare, ca urmare a reacţiilor de cuplare a fragmentelor macromoleculare, masa cărbunoasă prelucrată redevine solidă.

Reacţiile de aglutinare se continuă cu viteză mică peste limita domeniului, până ce cocsul produs dobândeşte proprietăţile fizico-mecanice şi reactivitatea corespunzătoare utilizărilor sale. Limita maximă de prelucrare este 900 – 1200°C.

Cocsul, care este reziduul cărbunos solid al pirogenării, se obţine în cuptoarele de cocsare orizontale de tip cameră (de cca. 12 m lungime, 4 – 6 m înălţime şi 0,5 m lăţime) la care încălzirea se face din exterior, prin intermediul pereţilor laterali, prin asocierea a 20 – 60 camere de cocsare. Durata unui ciclu este de 20 de ore. O schemă simplificată pentru cocsare şi separare a gazului brut de cocs este redată în figura 7.8.

Cocsul rezultat se scoate incandescent, lateral şi se stinge prin topire cu apă sau cu gaze inerte în buncăre speciale, în care se recuperează cca. 70% din căldura cocsului incandescent. După răcire, cocsul este clasat în trei categorii de granulaţie: 25 mm pentru furnale (9%), 25 – 10 mm pentru generatoarele de gaz (gazeificarea

cărbunilor) şi < 10 mm pentru brichetare, utilizat în procesele metalurgice. Compoziţia aproximativă a masei combustibile din care se obţine cocs este 98,90% C,

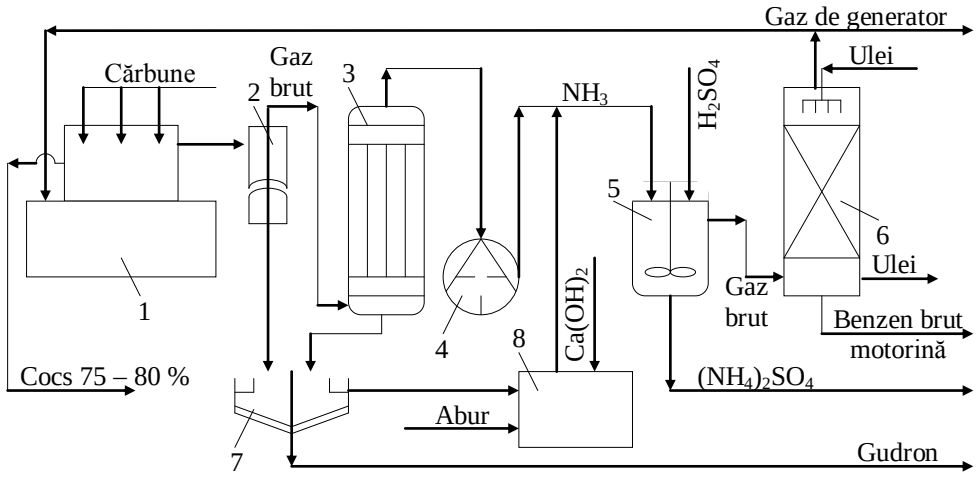


Fig. 7.8 Schema instalației pentru separarea gazului brut de cocserie: 1 - cuptor de cocsare; 2 - conductă de omogenizare și răcire a gazului brut; 3 - răcitor cu apă ; 4 - suflantă; 5 - saturator cu H_2SO_4, pentru reținerea HN_3.; 6 - coloană de absorbție cu ulei, pentru benzen și omologii săi; 7 - decantor – separator gudron – ape amoniacale; 8 - caustificator – striper.

0,90% H, 0,18% N, 11,80% cenuşă, 0,50% umiditate, 2,10% substanţe volatile, 85,86% cărbune fix şi Q_i = 29 – 36 MJ/kg.

Alături de cocs se obţin gazele de pirogenare, gazul brut cu t = 600 – 700°C care se evacuează din cuptorul de cocsare 1, printr-o conductă 2 numită "barilet" unde se petrece omogenizarea şi răcirea gazului colectat la 150°C. În conducta 2 se condensează parţial gudronul şi apa amoniacală, care se dirijează apoi la decantorul 7 pentru separare.

Gazul brut din conducta 2 ajunge în răcitorul 3 pentru răcire la cca. 25°C. Prin aceasta se condensează şi se recuperează restul de gudron şi apă amoniacală, care se dirijează tot la decantorul 7. Din răcitorul 3, gazul este aspirat de suflanta 4 şi este introdus în saturatorul 5, pentru reţinerea amoniacului într-o soluţie de spălare de H_2SO_4 10%. Tot aici se dirijează şi amoniacul gazos provenit din apele de la decantorul 7, eliberat după adăugarea de lapte de var pentru caustificare şi prin stripare cu abur, în aparatul 8.

Gazul brut eliberat de gudron şi de amoniac, la ieşirea din saturatorul 5, conţine 25 - 40 g/m^{3}N benzen, toluen şi omologi superiori, care sunt reţinuţi prin absorbţie cu ulei în coloana 6. Gazul de cocserie rezidual rezultat la partea superioară a coloanei 6 este utilizat ca și combustibil, fie pentru cuptorul de cocsare

1, fie pentru alte cuptoare. Soluţia apoasă rezultată din saturatorul 5 este bazică dato-rită conţinutului de amoniac. Benzenul şi omologii săi obţinuţi la baza coloanei 6 sunt apoi separaţi din uleiul absorbant prin antrenare cu abur, ^n coloane corespunzătoare.

Deci, produsele brute obţinute de la cocsare sunt: gudroanele, apa amoniacală, gazul după separare, care sunt valorificate separat în alte procese.

Gudronul de la cocserie este un lichid negru vâscos, format dintr-un amestec complex de hidrocarburi aromatice şi diverse substanţe organice cu O, S şi N.

Acest gudron a constituit în secolul XIX şi în primele trei decenii ale secolului XX, principala sursă de materii prime pentru industria organică şi alimentară.

Valorificarea superioară, prin separarea de produşi unitari sau de fracţii, utilizează 90% din gudron. Restul se valorifică în stare brută neprelucrată. Prelucrarea prin distilare a gudronului de la cocsare, după schema din figura 7.9, duce la obţinerea următoarelor fracţii brute:

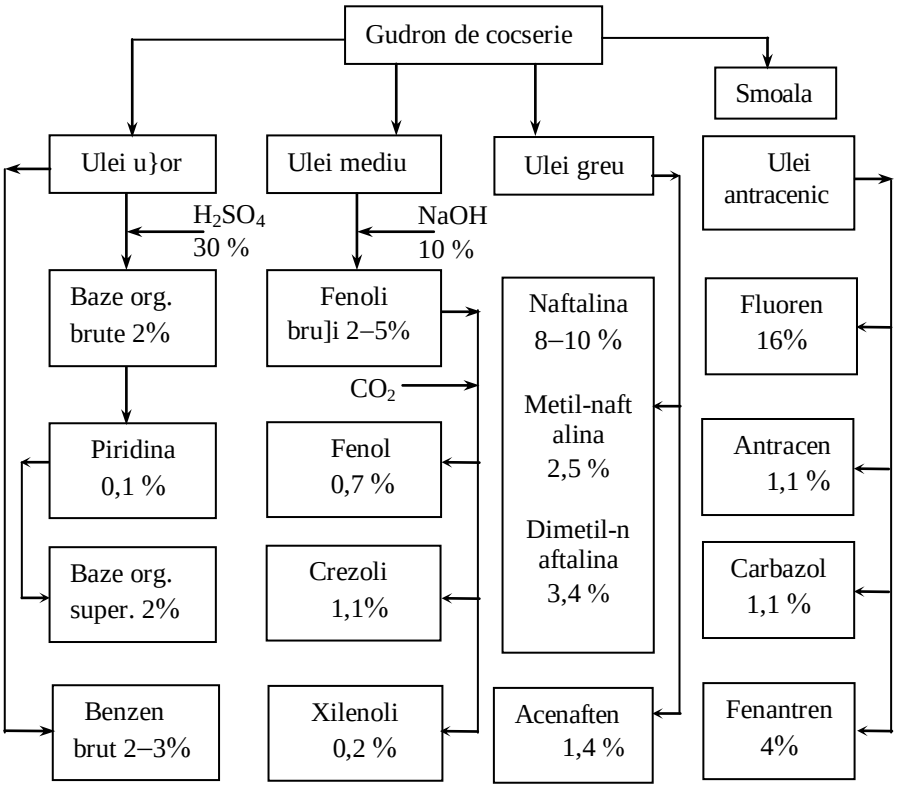


Fig. 7.9 Schema generală a operaţiilor tehnologice de prelucrare a gudronului de la cocsare

– uleiul uşor, care reprezintă un amestec alcătuit din 70% benzen, 15% toluen, 4% xileni, 1 – 5% naftalină, 2 – 3% stiren şi inden, mici cantităţi de naftene, tiofen, disulfuri, baze organice cu azot etc.;

– uleiul mediu, este redistilat pentru a obţine fenoli, crezoli, piridină şi un reziduu concentrat în naftalină;

– uleiul greu, caracterizat printr-o proporţie mare de naftalină. Se prelucrează împreună cu reziduul de la distilarea uleiului mediu, prin cristalizare şi rafinare pentru obţinerea naftalinei. Reziduul de ulei greu de la aceste prelucrări, corespunde caracteristicilor unui combustibil lichid pentru focare;

– uleiul antracenic este caracterizat prin conţinutul ridicat de antracen, fenantren, carbazol, fluoren etc., fiind utilizat pentru obţinerea acestora. Reziduul de ulei antracenic este o materie primă pentru fabricarea negrului de fum;

– smoala, respectiv fracţia cea mai grea de la distilarea gudronului de cocsare, are o compoziţie complexă de hidrocarburi şi diverse substanţe organice, cu mase moleculare mari.

Smoala se utilizează mai mult în stare neprelucrată, ca liant pentru brichetarea cărbunilor, la construcţia de drumuri sau la fabricarea hârtiei impermeabile pentru acoperişuri.

Apa amoniacală este supusă concentrării şi leşierii pentru recuperarea amoniacului în stare gazoasă şi care este apoi utilizat la alte procese chimice. Aceasta se valorifică apoi ca sulfat de amoniu, utilizat integral ca îngrăşământ în agricultură.

Gazul de cocserie brut după separarea amoniacului are un conţinut ridicat de hidrocarburi aromatice mononucleare, de aceea este utilizat pentru a se obţine un concentrat aromatic, denumit ulei uşor sau benzen brut. Acesta se prelucrează împreună cu uleiul uşor de la distilarea gudronului. Separarea concentratului aromatic din gazul brut se face prin absorbţia în ulei, urmată de striparea cu abur.

Gazul rezidual, respectiv gazul "dezbenzinat", se utilizează ca şi combustibil. Puterea calorifică inferioară este 17,8 MJ/Nm^3 iar densitatea lor este 0,346 g/cm^3. Compoziţia aproximativă a gazelor de la pirogenare este: 2,0% CO_2, 2,3% C_nH_m, 0,3% O_2, 5,5% CO, 60,4% H_2, 24,1% CH_4 şi omologii, 5,2% N_2 .

Tehnologia valorificării combustibililor lichizi şi gazoşi este tratată în capitolul 8.

7.5 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Combustibilii uzuali sunt nepericuloşi în stare naturală. Dar, în urma arderii acestora, rezultă gaze, dintre care se amintesc: monoxid de carbon CO (arderea incompletă a combustibililor în sobe, centrale termice, în gazele de eşapament ale maşinilor), dioxid de carbon CO_2 (în spaţii în care au loc arderi),

dioxid de sulf SO_2 (la arderea combustibililor care conţin sulf, cărbunii şi păcura), oxizii de azot NO şi NO_2 (NOx) (arderea combustibililor în termocentrale).

Monoxidul de carbon formează cu hemoglobina *carboxihemoglobina,* până la blocarea hemoglobinei şi intoxicaţie, care se manifestă ca o anoxie (lipsa oxigenului în ţesuturi), cele mai afectate fiind celulele nervoase şi miocardul. Intoxicaţia se manifestă prin cefalee, vâjâieli în urechi, stare de beţie şi incapacitate de a acţiona (victima nu este capabilă de a se salva în această situaţie). Cel intoxicat se avacuează din mediul toxic şi i se aplică oxigenoterapie.

Dioxidul de carbon este incolor, are un gust pişcător, datorită acidului carbonic pe care îl formează cu apa. Concentraţia letală este de 12%, concentraţie la care hemoglobina este blocată sub formă de *carboxihemoglobină*, nemaifiind disponibilă pentru transportul oxigenului. Simptomele de intoxicaţie apar la concentraţii mai mici, începând cu o uşoară dispnee (la 0,5–2%), cefalee şi creşterea tensiunii arteriale (la 4–6 %), convulsii, somnolenţă, pierderea stării de conştienţă (la 8–10%). *Primul ajutor* se acordă prin evacuarea din mediul toxic, respiraţie artificială şi oxigenoterapie.

Dioxidul de sulf are densitatea de 2,2 ori mai mare decât a aerului, este incolor şi are un miros înţepător şi înecăcios, generând senzaţie de panică. Concentraţia letală este de 1,2 mg SO_2/l aer. Este toxic celular prin inhibarea unor enzime şi eliminarea din lanţul redox a vitaminelor B şi C. Irită căile respiratorii şi mucoasele, provoacă spasm faringian şi laringian, urmate, la expunere mai îndelungată, de confuzie mintală, halucinaţii, comă. *Primul ajutor:* intoxicatul se scoate la aer şi se menţine în repaos (pentru a reduce necesarul de oxigen). Leziunile oculare se tratează cu soluţie de $NaHCO_3$ 2%, iar cele ale mucoasei nazale prin instilare de 2–3 picături de efedrină în soluţie de 2%.

Oxizii de azot au densitatea mai mare decât a aerului; NO este incolor, NO_2 este brun roşcat. Concentraţia letală este de 0,5 mg NO_2/l aer.

Oxizii de azot oxidează grupările –SH din proteine. Sunt iritanţi ai căilor respiratorii, au acţiune sufocantă, provoacă cefalee, greţuri, dispnee, edem pulmonar, bronhospasm şi moarte prin asfixie. Este necesară evacuarea din mediul toxic şi repaus (minim 24 de ore) a celui afectat.

În încăperile în care sunt utilizaţi combustibili solizi, se efectuează aerisirea. În industrie, gazele obţinute prin ardere sunt evacuate în atmosferă prin filtre corespunzătoare, când concentraţia acestora depăşeşte o anumită limită nocivă pentru om sau mediul înconjurător.

8. TEHNOLOGIA PRELUCRĂRII ŢIŢEIULUI ŞI A GAZELOR NATURALE

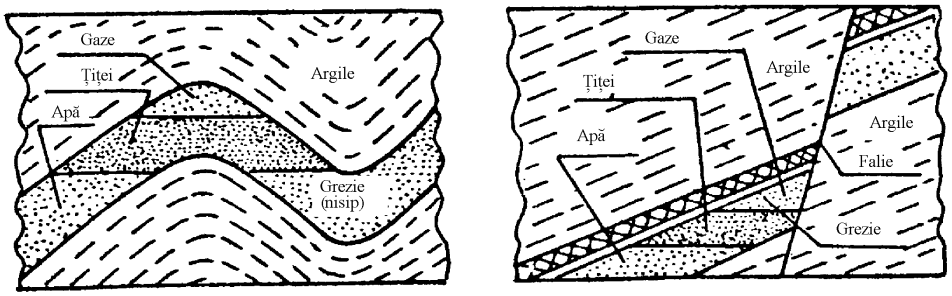
8.1 Consideraţii generale

Ţiţeiul sau petrolul brut este o substanţă naturală lichidă**,** alcătuită în principal dintr-un amestec complex de hidrocarburi gazoase şi solide, dizolvate în hidrocarburi lichide.

În ceea ce priveşte originea ţiţeiului s-a elaborat teoria anorganică sau minerală, organică (vegetală, animală şi mixtă).

Ţiţeiul împreună cu gazele naturale formează în adâncul scoarţei terestre *depozite mari*, numite *zăcăminte*, de unde se extrag pentru a fi aduse în circuitul economic. Depozitele naturale de ţiţei şi de gaze naturale se găsesc în mod curent la adâncimi între 300 şi 6000 m, unde formează acumulări în porii unor roci: grezii**,** nisipuri şi unele varietăţi de calcaruri**.**

Prin deplasarea în alte straturi, prin evaporare sau destindere în atmosferă, ţiţeiul sau gazele se pot pierde din depozitul natural. Straturile de roci, care delimitează deasupra şi dedesubt fluidul depozitat, opresc aceste pierderi, dacă au forma unor *capcane naturale* (anticiclinal sau falie**,** figura 8.1)



a. b.

Fig. 8.1 Forma capcanelor pentru depozitele naturale de țiței și gaze.
a. anticlinal (cutări) ; b. falie.

şi dacă sunt alcătuite din roci impermeabile faţă de ţiţei şi de gaze (argilă, marnă, sare etc.). Argilele $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O + Fe_2O_3$ sunt caracterizate prin plasticitate mare. Marnele sunt argile cu conţinut variabil de $CaCO_3$ şi $MgCO_3$. Lutul este o argilă impurificată cu Fe şi nisip.

Datorită densităţilor diferite, a solubilităţilor şi a echilibrului de fază, în depozitele naturale se produce o stratificare de substanţe. În partea superioară se acumulează gazele, după care în adâncime se găseşte stratul de ţiţei aşezat pe un strat de apă sărată.

Pentru *exploatarea* ţiţeiului şi a gazelor este necesară efectuarea unui ***foraj*****,** adică a unei săpături cu diametru mic şi lungime foarte mare, prin care se leagă instalaţiile de captare sau de pompare de la suprafaţă, cu stratul de ţiţei sau gaze.

Ţiţeiul ajunge la suprafată, prin gaura forată, fie sub acţiunea presiunii naturale a stratului de gaze (erupţie naturală), fie datorită unei presiuni de gaze exercitată de la suprafaţă (erupţie artificială), fie prin pompaj, atunci când presiunea din stratul de ţiţei scade sub limita rezistenţelor hidraulice a căii de extracţie. În prezent, numărul sondelor în erupţie naturală este tot mai redus şi adâncimea de extracţie tot mai mare.

Ţiţeiul şi gazele naturale sunt cunoscute din antichitate. Exploatarea industrială începe abia în secolul al XIX–lea, fiind stimulată de iluminatul cu petrol**,** de necesarul de uleiuri de ungere şi de combustibili pentru acţionarea diferitelor tipuri de motoare cu ardere internă.

România are unele priorităţi în producerea şi utilizarea ţiţeiurilor. Astfel, în 1857, România este prima ţară din lume care înregistrează producţie de ţiţei. Bucureştiul este primul oraş iluminat cu petrol, iar la Râfov, lângă Ploieşti, se construiaşte între 1854 şi 1857 a treia rafinărie din lume.

În prezent, industria de extracţie şi prelucrare a ţiţeiului din ţara noastră se află la un nivel tehnic comparabil cu al ţărilor dezvoltate. În ultimii 20 de ani producţia de ţiţei din România s-a menţinut la un nivel constant de cca. $10 - 14 \cdot 10^6$ t/an.

Pe plan mondial, producţia şi consumul de produse petroliere a fost în ultimii 5 ani de cca. $3 \cdot 10^9$ t/an. Principalii producători sunt ţările din Orientul Mijlociu (Irak, Iran, Arabia Saudită, Kuweit), unele ţări din Africa de Nord (Algeria, Libia), precum şi S.U.A., Rusia etc.

Rezervele mondiale de ţiţei, după datele O.N.U. din 1970 sunt de $135 \cdot 10^9$ t. La consumul actual rezervele se vor epuiza în 30 – 40 de ani. Această situaţie a declanşat în 1973 o criză mondială de ţiţei şi în general de materii prime, care în primă instanţă a determinat o creştere a preţurilor de 10 – 15 ori.

Din acest motiv, în lume există o preocupare generală pentru reducerea consumului de ţiţei şi chiar de reconsiderare a procedeelor industriale cocso-chimice, care au o apreciabilă rezervă de materie primă ($8 \cdot 10^{12}$ t).

8.2 Compoziţia ţiţeiului

Partea principală a ţiţeiului este constituită dintr-un amestec complex de hidrocarburi. Alături de acestea, într-o măsură mai redusă, se găsesc diverse combinaţii organice ale sulfului, oxigenului şi azotului.

Compoziţia elementară a ţiţeiului se încadrează în următoarele limite: C = = 80 – 87% ; H = 10 – 14% ; S = 0 – 6% ; O = 0 – 3% ; N = 0 – 0,5%.

În general, compoziţia calitativă a ţiţeiului este aceeaşi, fiind independentă de zăcământ. Există însă o mare variaţie între raporturile cantitative ale constituenţilor şi între raporturile cantitative ale claselor de substanţe.

Hidrocarburile sunt componenţi majoritari. Proporţia lor în ţiţei depinde de tipul acestuia. Astfel, ţiţeiurile parafinoase conţin 90 – 98% hidrocarburi, în timp ce ţiţeiurile naftenice conţin numai 50 – 60% hidrocarburi.

Hidrocarburile din ţiţei aparţin următoarelor clase: alcani (parafine); cicloalcani şi alchilcicloalcani (naftene); aromatice şi alchilaromatice.

Hidrocarburile nesaturate sunt prezente numai în cazuri excepţionale.

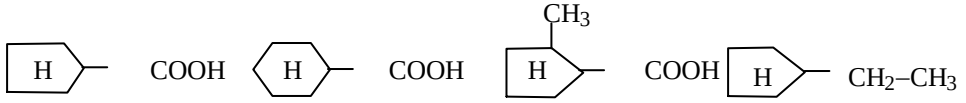
În orice ţiţei sunt reprezentaţi toţi termenii seriilor omoloage, ale claselor de hidrocarburi menţionate, de la C_1 la C_{50}, în proporţii care diferă de la un zăcământ la altul.

Compuşii cu sulf sunt conţinuţi de ţiţei în cantităţi variabile. De obicei, conţinutul de sulf este cuprins între 0,5 – 3%, dar poate depăşi 7%. Ţiţeiurile româneşti au sub 0,3% S. În afară de hidrogenul sulfurat, prezent mai ales în fracţiile gazoase, ţiţeiul conţine sulful sub forma unor derivaţi ai hidrocarburilor: mercaptani R–SH; tioeteri R–S–R; disulfuri R–S–S–R; tiofani (sulfuri ciclice) $(CH_2)_nS$; alchiltiofeni R–

Prezenţa compuşilor cu sulf în ţiţei şi în produsele de prelucrare este nedorită. Ei produc coroziuni în instalaţiile de prelucrare, în procesele termocatalitice otrăvesc catalizatorii, iar gazele rezultate din arderea produselor petroliere cu sulf poluează atmosfera.

Compuşii cu oxigen, numiţi şi acizi petrolici, sunt prezenţi sub formă de acizi alifatici, acizi naftenici, fenoli şi substanţe heterociclice. Proporţia de oxigen este adesea sub 0,1%, dar în unele ţiţeiuri poate depăşi 2%. În general, acizii cu până la 6 atomi de carbon sunt alifatici, cei cu 7 – 12 atomi de carbon sunt ciclici.

Între acizii naftenici predomină acizii ciclopentanoici, la care gruparea carboxilică poate fi legată la ciclu sau la catenă:



acid ciclopentanoic — acid ciclohexanoic — acid metil ciclopentanoic — acid ciclopentiletanoic

Fenolii se găsesc în proporţii mai mari în special în distilatele de la cracare, fiind reprezentaţi prin: fenol, crezoli (o,m,p metil-fenol) şi xilenoli (dimetil-fenoli).

Compuşii cu azot sunt prezenţi numai în cantităţi mici, de obicei sub 0,1% azot. Ţiţeiurile româneşti conţin între 0,1 şi 0,3% azot. S-au identificat compuşi bazici derivaţi ai piridinei, ai chinolinei, precum şi compuşi neutri, derivaţi ai pirolului, indolului sau ai carbazolului.

Compuşii cu azot pot fi dăunători în anumite prelucrări ale ţiţeiului, provocând reducerea activităţii catalizatorilor de cracare.

Compuşii cu masă moleculară mare sunt substanţele care se concentrează în fracţiile reziduale grele ale prelucrării primare şi secundare ale ţiţeiului. Se face o clasificare a substanţelor din această grupă pe baza unor diferenţe de solubilitate, şi anume:

– *Maltenele* sau *răşinile* sunt substanţele solubile în eter de petrol (60 – 95°C). Acestea alcătuiesc partea principală a fracţiilor reziduale. Ele se prezintă ca lichide vâscoase, semisolide, au masă moleculară sub 1000, iar căldura şi oxigenul le transformă în asfaltene.

– *Acizii asfaltogenici* sunt substanţele solubile în alcool, dar insolubile în eter de petrol. Aceştia au aspect asemănător cu răşinile, de care se deosebesc prin solubilitate, conţinutul de oxigen şi prin caracterul acid. În anumite condiţii acizii asfaltogenici se pot transforma în molecule neutre, răşini sau asfaltene.

– *Asfaltenele* sunt substanţele insolubile în eter de petrol sau alcool, dar se dizolvă în hidrocarburi aromatice, în cloroform sau în sulfură de carbon. Masa moleculară este cuprinsă între 2000 şi 3000. Asfaltenele se concentrează în păcura de la distilarea atmosferică sau de vacuum, în reziduul de la cracarea termică şi sunt componente principale ale asfaltului natural.

– *Carbenele* sunt substanţele solubile numai în sulfură de carbon. Ele se formează prin oxidare urmată de condensarea asfaltenelor, faţă de care au un raport C/H mai ridicat.

– *Carboizii* reprezintă substanţele care alcătuiesc reziduul insolubil în sulfura de carbon. Carboizii sunt prezenţi în reziduul de la cracarea termică şi sunt componenţii principali ai cocsului de petrol.

8.3 Proprietăţi fizico – chimice

Deoarece compoziţia ţiţeiului şi a produselor petroliere este deosebit de complexă, caracterizarea acestora se face după proprietăţile fizico – chimice. Acestea se pot clasifica astfel:

– *Proprietăţi fizico – mecanice:* densitate; vâscozitate; cifra de iod (g iod absorbit de hidrocarburile nesaturate din 100 g produs petrolier).

– *Proprietăţi legate de transformarea solid – lichid:* temperatura de congelare (temperatura ca care produsul petrolier îşi pierde complet fluiditatea,

adică practic încetează de-a mai curge), temperatura de picurare (temperatura la care se desprinde prima picătură din masa unei unsori consistente), temperatura de tulburare (temperatura la care se observă apariţia unor particule solide fine, în produsele petroliere).

– *Proprietăţi legate de transformarea lichid – vapori:* presiunea de vapori şi curba de distilare.

– *Proprietăţi legate de ardere:* putere calorifică (vezi cap. 7) , limitele de explozie, temperatura de inflamabilitate (temperatura minimă, la presiunea atmosferică normală, la care vaporii de la suprafaţa produsului petrolier se aprind în contact cu o flacără; după îndepărtarea flăcării, aceştia nu mai ard), temperatura de aprindere (temperatura minimă, la presiunea atmosferică normală, la care vaporii de la suprafaţa produsului petrolier se aprind în contact cu o flacără şi ard chiar dacă se îndepărtează flacăra).

Densitatea este proprietatea care serveşte la calcularea masei fluidelor petroliere în depozite, la calcularea debitelor şi a proporţiilor de amestecare din cadrul operaţiilor de finisare a produselor. De asemenea, densitatea permite efectuarea unei aprecieri asupra compoziţiei ţiţeiului.

Densitatea se exprimă în g/cm^3, iar în S.I. în kg/m^3. Din cauza dependenţei de temperatură, determinarea densităţii se face la temperaturi anumite, precizate prin standarde. În România aceasta este de 20°C, iar în unele ţări străine este de 15,6°C. Din acest motiv densitatea se notează ρ^{20} sau după caz $\rho^{15,6}$.

Densitatea *relativă* reprezintă raportul dintre masa unui volum de substanţă şi masa unui volum egal dintr-o substanţă de referinţă:

$$d_4^{20} = \frac{m}{m_r} \qquad (8.1)$$

Ca substanţă de referinţă pentru lichide, semisolide şi solide s-a luat apa distilată la temperatura de 4°C în România sau de 15,6°C în unele ţări, fiind notată d_4^{20} sau respectiv $d_{15,6}^{20}$. Deoarece densitatea apei este egală cu unitatea, densitatea relativă a substanţelor este numeric egală cu densitatea.

Densitatea ţiţeiului depinde de proporţia şi de structura componenţilor săi.

În clasa hidrocarburilor, pentru aceeaşi masă moleculară, densitatea creşte în ordinea:

i-alcani < n-alcani < naftene < aromate

Astfel, ţiţeiurile parafinoase au densităţi între 0,800 şi 0,820 g/cm^3, iar ţiţeiurile naftenice şi aromatice între 0,880 şi 0,890 g/cm^3.

Vâscozitatea reprezintă o proprietate importantă de care depinde curgerea combustibililor lichizi şi a uleiurilor prin conducte şi orificii, precum şi ungerea mecanismelor, a maşinilor şi a motoarelor şi de aici randamentul şi uzura lor. Frecarea internă a lichidelor în curgere laminară este dată de relaţia:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx} \qquad (8.2)$$

din care:

$$\eta = \frac{F}{S \cdot dv / dx} \qquad (8.3)$$

unde: F este forţa de frecare din lichidul în mişcare [N];

η - vâscozitatea *dinamică* [$N \cdot s/m^2$];

S - suprafaţa stratului de lichid în mişcare [m^2];

dv/dx - gradientul vitezei în direcţia de curgere [1/s].

Vâscozitatea dinamică (η) reprezintă, aşadar, raportul dintre forţa de frecare internă şi gradientul de viteză în acelaşi punct al unui fluid în mişcare.

Unitatea de măsură în S.I. este [Nsm^{-2}], iar în sistemul CGS este Poise-ul, notat cu [P] (1P = 0,1 Pa) şi se măsoară cu aparatul Hoppler.

Vâscozitatea *cinematică* este raportul dintre vâscozitatea dinamică şi densitate:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \qquad (8.4)$$

În S.I. vâscozitatea cinematică este exprimată în m^2/s, iar în CGS în Stockes [St] şi submultiplii săi şi se măsoară cu vâscozimetrul capilar.

În practică se utilizează vâscozitatea *relativă*, care este determinată din timpii de curgere, în condiţii stabilite, a lichidelor prin orificii standardizate, în grade Engler (Europa), Redwood sau Saybolt (SUA).

Pentru transformarea vâscozităţii din unităţi absolute în unităţi relative şi invers, se folosesc diverse relaţii, grafice sau tabele.

Într-o serie omoloagă de hidrocarburi, vâscozitatea creşte cu masa moleculară. Pentru aceeaşi masă moleculară, creşterea numărului de catene sau de cicluri (naftenice sau aromatice) măreşte vâscozitatea.

Vâscozitatea produselor petroliere scade prin creşterea temperaturii.

Presiunea de vapori este o măsură globală a volatilităţii ţiţeiului şi a produselor petroliere, exprimată în cifra Reid, în mmHg. Aceasta dă informaţii referitoare la comportarea acestora în prelucrare, transport şi depozitare. De această caracteristică mai depinde şi comportarea combustibililor lichizi pentru motoarele cu ardere internă, în faza de pornire, iar pentru compararea volatilităţilor diferitelor fracţii petroliere, cifra Reid se defineşte ca presiunea vaporilor unui produs petrolier, aflat într-o incintă închisă, încălzită la 37,8°C.

Pentru presiunea de vapori a combustibililor lichizi există anumite valori optime. De exemplu, 220 – 360 mmHg la benzina de aviaţie, 500 mmHg la benzina auto în perioada de vară şi 600 mmHg în perioada de iarnă.

Curba de distilare poate fi utilizată pentru proiectarea instalaţiilor de fracţio-nare sau pentru caracterizarea tehnică a produselor petroliere şi se poate determina prin:

– metoda STAS, în care se face o distilare *diferenţială* (discontinuă) în condiţii anumite, cu scopul de a asigura reproductibilitatea. Această metodă este utilizată ca metodă analitică;

– metoda punctelor reale de fierbere (P.R.F.) este o distilare *fracţionată*, care permite stabilirea cantităţilor de componente cu aceeaşi temperatură de fierbere, existente în ţiţeiul sau produsul petrolier analizat. Se bazează pe diferenţa dintre temperaturile de fierbere ale componenţilor, adică diferența dintre volatilitățile relative ale acestora.

– metoda *vaporizării* în echilibru (V.E.), în care se reproduc condiţiile de separare în flux continuu din coloanele industriale.

Rezultatele determinărilor pentru curbele de distilare se pot prezenta fie sub formă de grafice în coordonate concentrație distilat (fracție molară sau % vol) – temperatură [°C], ca în figura 8.2, fie sub formă de tabele, indicând temperatura până la care distilă un anumit volum.

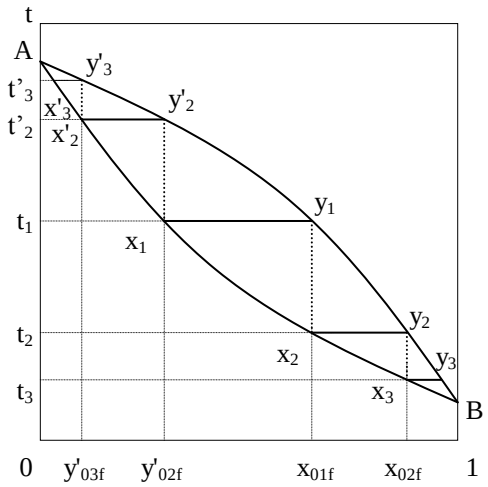


Fig. 8.2 Curba de distilare t – x,y

Curba x = f(t) din figura 8.2 descrie comportamentul fazei lichide şi se numește *curbă de vaporizare*, iar curba y = f(t) descrie comportamentul vaporilor aflați în echilibru cu faza lichidă și se numește *curbă de condensare*.

Din curba lichid - vapori prezentată în figura 8.2, se observă că:

- prin condensări succesive ale vaporilor din treapta anterioară, ca urmare a scăderii treptate a temperaturii, vaporii de concentraţie y_1 se îmbogăţesc în componenta mai volatilă B până la valoarea y_3 sau
- lichidul de concentraţie x_1, prin vaporizări la echilibru succesive, ca urmare a creşterii treptate a temperaturii, se poate îmbogăţi în componenta mai puţin volatilă A de la valoarea x_1 la valoarea x_3 sau la o valoare mai mică.

Dacă vaporii sunt menţinuţi în contact cu lichidul (de exemplu, într-un corp de pompă), primii vapori y_1 vor conţine mai mult component uşor volatil decât lichidul x_1 din care provin (figura 8.2). Pentru a continua vaporizarea, temperatura trebuie ridicată, lichidul rămas sărăceşte progresiv în componentul uşor volatil, punctul x_1 se deplasează spre dreapta pe curba de fierbere, iar linia nodală migrează paralel cu ea însăşi. În momentul când ultima picătură de lichid dispare, vaporii vor avea ei înşişi compoziţia întregului amestec şi vor fi reprezentaţi de punctul y_2', situat pe *izopleta* care trece prin x_1. Cât despre compoziţia ultimei picături de lichid, ea este indicată de punctul x_2' situat pe linia nodală care trece prin y_2'. În cursul vaporizării, linia *nodală* (linia ce leagă compoziţiile celor două faze în echilibru, în cazul nostru, *izoterma*) s-a deplasat deci treptat din poziţia iniţială x_1y_1 până în poziţia terminală x_3'y_3'.

Altfel spus, dacă în cursul fierberii vaporii sunt mereu îndepărtaţi din sistem prin condensare, segmentul x_1y_1 nu se opreşte nicăieri, ci continuă să migreze spre stânga. Compoziţia lichidului se schimbă progresiv, până ce se atinge punctul A, astfel că final distilă componentul A în stare pură. Să condensăm integral primii vapori y_1, din ei va rezulta un lichid x_2. Din acest lichid se degajă vaporii y_2. Prin condensarea totală a acestora, rezultă lichidul x_3, care vaporizat parţial dă vaporii y_3 şi aşa mai departe. În acest mod se obţin fracţiuni tot mai bogate în componentul volatil. Prin condensări şi vaporizări repetate se descrie linia frântă în trepte x_1y_1, x_2y_2, x_3y_3 , ..., fiecare treaptă corespunzând la o vaporizare urmată de condensare. După un număr suficient de operaţii se atinge în final punctul B, adică se obţine componentul B în stare pură. Prin distilarea repetată a amestecului este deci posibilă separarea componeţilor în stare de puritate. Separarea este cu atât mai uşoară cu câi punctele de fierbere ale componenţilor diferă mai mult, căci atunci panta curbelor izobare este mai mare şi sunt necesare mai puţine trepte de condensare şi revaporizare.

%n timpul vaporizărilor şi condensărilor succesive rezultă fluxuri interme-diare de lichid şi vapori, ca urmare debitele celor două produse finale vor fi foarte mici. Acest fapt se adaugă la costul ridicat al echipamentelor şi la consumul energetic ridicat necesar acestor operaţii.

Pentru eliminarea acestor dezavantaje fie se combină fiecare flux intermediar de vapori cu fluxul care alimentează treapta imediat inferioară, fie se amestecă vaporii cu lichidul din treapta imediat superioară.

A doua variantă prin care vaporii proveniți dintr-o treaptă oarecare se amestecă, înainte de a intra în treapta următoare cu lichidul provenit din treapta imediat superioară, are unele avantaje deoarece elimină echipamentul intermediar de vaporizare – condensare, fără a afecta concentrațiile fluxurilor prin operaţia ce se numeşte *fracţionare*. În practică, operația de fracționare se realizează cu ajutorul **coloanei de fracționare**.

Coloana de fracționare poate fi un dispozitiv simplu, de forma unor cilindri verticali, pe a căror suprafață internă se scurge pelicula de lichid descendent, în timp ce prin interiorul coloanei circulă de jos în sus, în contracurent, fluxul de vapori. Astfel, se pot realiza echilibrele intermediare fără nici un dispozitiv interior de contactare lichid - vapori. Aceste coloane oferă suprafețe mici de contact şi permit numai debite mici de lichid; pentru a fi eficiente, ele trebuie să aibă înălțimi şi diametre foarte mari.

Coloana de fracționare poate fi prevăzută cu dispozitive interne de contactare a celor două faze în contracurent. Convențional, coloanele cu dispozitive interne de contactare pot fi cu talere şi cu umplutură. Talerele şi umpluturile pot fi de diferite forme, respectiv de diferite compoziții.

Coloana de fracționare poate fi alimentată cu un amestec binar sau cu unul multicomponent, în care cel puțin trei componenți sunt în concentrații semnificative. În tehnică, există termenul de coloană de "superfracționare" care defineşte o coloană care permite separarea avansată a unui amestec de componenți cu volatilități apropiate. Aceste coloane necesită un număr mare de talere şi rații de reflux ridicate.

Coloana *clasică* de fracţionare este alimentată la mijlocul ei cu un flux F, care se separă într-un produs de vârf, numit distilat D şi un produs de bază, numit reziduu de distilare R.D.

Coloanele *complexe* se alimentează cu mai multe fluxuri, iar colectarea fracțiunilor se face la diferite înălțimi ale coloanei.

Coloana de fracționare este formată din două părți:

- partea de **concentrare** sau **rectificare** sau secția superioară, cuprinsă între alimentare şi vârful coloanei, unde are loc striparea componentelor mai puțin volatile din produsul de vârf.
- partea de **stripare** sau **epuizare**, cuprinsă între alimentare şi baza coloanei, unde se îndepărtează componentele mai volatile din produsul de bază.

Realizarea unei bune separări este condiționată de contactul intim al vaporilor ascendenți cu lichidul descendent. Practic, acest contact se realizează prin menținerea pe taler a unui strat de lichid, prin care la trecerea vaporilor are loc procesul de separare. Pentru secția de stripare, acest strat de lichid este asigurat de fluxul de alimentare, iar pentru secția de rectificare acest strat este realizat numai prin condensarea unei porțiuni de vapori şi readucerea lor la vârful coloanei, sub

forma unui flux de lichid sau reflux R. Raportul dintre reflux R şi volumul produsului de vârf, distalatul D, se numește rația de reflux R.F.

Rația de reflux și numărul de talere teoretice și practice au o importanță deosebită în procesul de fracționare.

8.4 Clasificarea ţiţeiurilor

Există mai multe criterii de clasificare:

- criteriul chimic, bazat pe proporţia diferitelor grupe de hidrocarburi constituente ale ţiţeiului;
- criteriul tehnologic, bazat pe valorile unor caracteristici tehnice ale ţiţeiului, ca de exemplu: punctul de congelare a păcurii, cantitatea şi calitatea benzinei etc.;
- criteriul de clasificare "Carpatic" fundamentat pe : procentele de carbon aflate în structurile parafinice (normal şi izoalcani), notate $\%C_P^t$; procentele de carbon aflate în structurile naftenice (cicloalcani şi ciclurile alcanice din hidrocarburile mixte), notate cu $\%C_N^t$; procentele de carbon din structurile aromatice (adică din hidrocarburile aromatice şi din ciclurile aromatice ale hidrocarburilor mixte), notate cu $\%C_A^t$.

După aceşti indicatori se cunosc următoarele clase de ţiţei:

– parafinos, $C_P^t \geq 72\%$;

– parafinos – naftenic, $C_P^t \geq 50\%$; $C_P^t + C_N^t \geq 90\%$;

– parafinos – aromatic, $C_P^t \geq 50\%$; $C_P^t + C_A^t \geq 90\%$;

– parafinos – naften – aromatic, $C_P^t \geq 50\%$; $C_N^t > C_A^t$; $C_A^t > 10\%$;

– parafinos – aromato – naftenic, $C_P^t \geq 50\%$; $C_N^t < C_A^t$; $C_N^t > 10\%$;

– naften – aromatic, $C_P^t < 50\%$; $C_N^t > C_A^t$;

– aromato – naftenic, $C_P^t < 50\%$; $C_N^t < C_A^t$;

8.5 Gazele petroliere. Gazele naturale

În straturile de roci sedimentare se formează acumulări de gaze în "capcane " ale straturilor (domuri, cutări etc.) în care gazele rămân izolate datorită impermeabilităţii rocilor de acoperiş şi datorită închiderii la bază cu un strat de argilă, apă– argilă (gaze naturale) sau ţiţei – apă (gaze de sonde).

Gazele petroliere provin din acumulări mixte de gaze şi zăcăminte de ţiţei, cu o compoziţie variabilă, care depinde de condiţiile de zăcământ şi de exploatare (temperatură, presiune, debit). Gazele petroliere sunt considerate ca făcând parte din ţiţei, din care se separă în timpul exploatării, fie din zăcământul de tiţei, fie la gura sondei, în separatoare speciale şi de aceea se numesc şi *gaze de sonde*.

Gazele petroliere (alcani, cicloalcani, hidrocarburi aromatice) sunt constituite din compuşi organici, gaze sau vapori, compuşi anorganici: CO_2 (frecvent), H_2S şi CO (mai rar), substanţe elementare (N_2, H_2, He, O_2 etc.) şi aer care provine din atmosferă, în timpul manipulării.

Gazele naturale acoperă cea mai mare parte a scoarţei terestre. Se estimează existenţa unei rezerve mondiale de $4 \cdot 10^{11}$t. Gazele naturale sunt constituite din alcani gazoşi, predominant fiind metanul.

Acumulările exploatabile sunt denumite *zăcăminte***,** au în general o compoziţie fixă şi care nu depinde de condiţiile de zăcământ şi de exploatare.

Atât gazele naturale cât şi gazele de sondă se împart în două grupe mari:

– *gaze uscate,* sărace, libere sau neasociate cu conţinut redus în hidrocarburi superioare, care nu condensează la temperatura şi presiunea obişnuită, care conţin în mare parte metan (~ 99%) şi cantităţi mici de etan (~ 1%). Aceste gaze se mai numesc şi gaze naturale propriu-zise.

– *gaze umede,* bogate sau asociate (dizolvate), caracterizate printr-un conţinut ridicat de hidrocarburi condensabile (gazolina).

Însă, gazele de sondă spre deosebire de gazele naturale au un miros eterat, cu atât mai pătrunzător cu cât conţinutul de gazolină este mai mare. Mirosul este asemănător cu al benzinei, dar este respingător când gazele conţin H_2S.

La presiunea atmosferică, gazele bogate sunt un amestec de hidrocarburi gazoase (C_1, C_2, C_3) şi hidrocarburi în stare de vapori ($C_4 – C_7$).

8.6 Prelucrarea ţiţeiului

8.6.1 Prelucrarea preliminară a ţiţeiului

Din ţiţei se obţin în principal următoarele produse: combustibili lichizi pentru motoare; combustibili lichizi pentru focare; uleiuri diverse (lubrifianţi, uleiuri hidraulice, uleiuri electrotehnice etc.); unsori consistente; lianţi bituminoşi; parafină şi cerezină; cocs de petrol; gaz petrolier lichefiat; materii prime pentru industria petrochimică.

Datorită diferenţelor existente de la un zăcământ la altul, în compoziţia şi calitatea ţiţeiului, precum şi datorită diversităţii de produse şi a condiţiilor de calitate impuse acestora, prelucrarea ţiţeiului este complexă, figura 8.3.

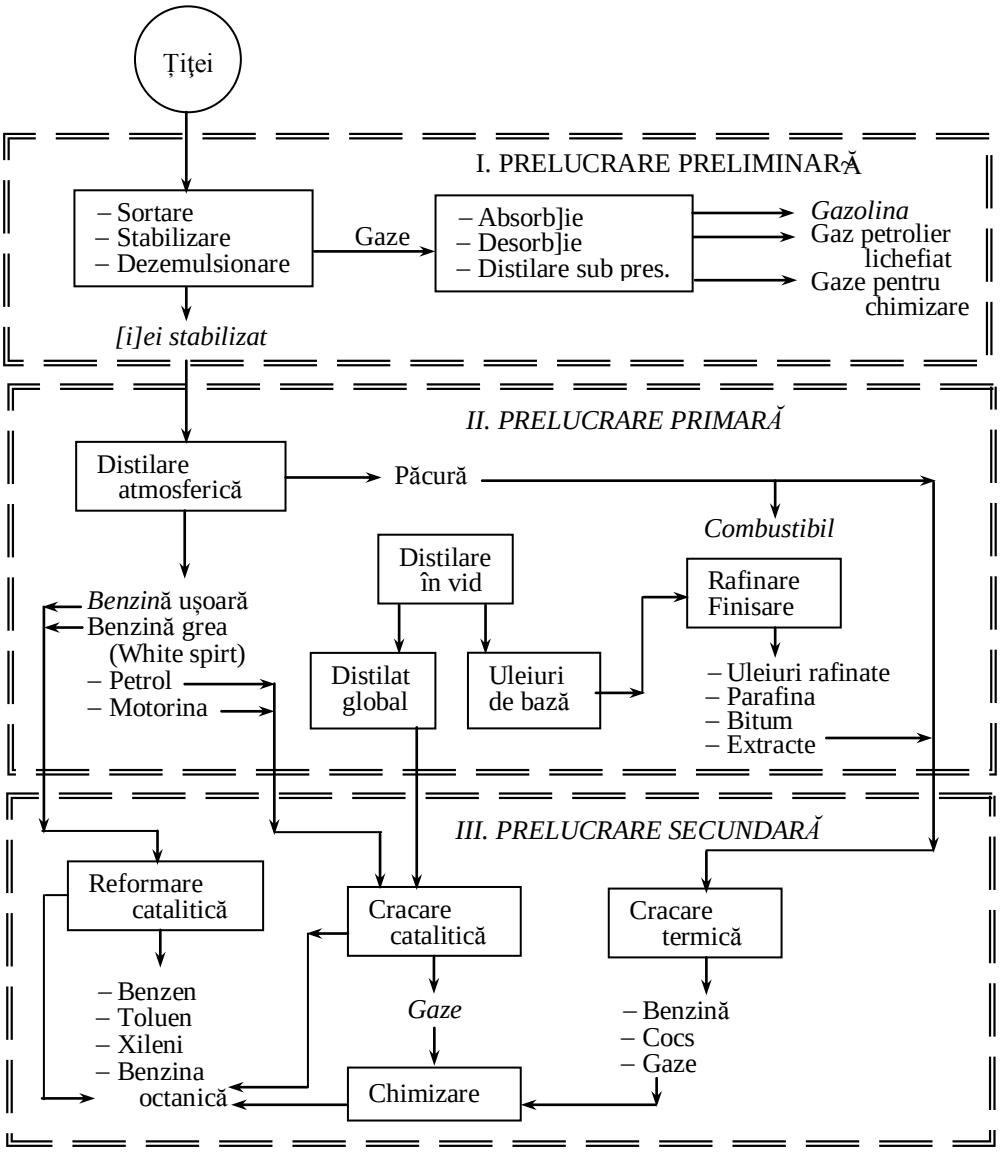


Fig. 8.3 Schema operaţiilor tehnologice de prelucrare a ţiţeiului

În ordinea succesiunii se pot distinge în prelucrarea ţiţeiului următoarele etape convenţionale: *preliminară sau de pregătire*, *primară* şi *secundară*.

Din consideraţii economice, *prelucrarea preliminară* se face, de obicei, în instalaţiile din *schela de extracţie*, care reprezintă ansamblul sondelor, al

conductelor de colectare, al rezervoarelor şi al instalaţiilor aparţinând unui câmp petrolier în exploatare. În etapa preliminară, ţiţeiul se prelucrează împreună cu gazele de sondă.

Ţiţeiul brut conţine proporţii variabile de gaze dizolvate, de apă sărată şi de substanţe minerale solide.

Datorită amestecării pe traseul de extracţie, apa sărată formează cu ţiţeiul *emulsii.*

Pentru asigurarea unor condiţii bune de transport, depozitare şi de prelucrare în rafinării, este necesară, în primul rând, o separare a ţiţeiului de către substanţele care-l însoţesc la extracţie.

Această separare se face în condiţii tehnice controlate, care asigură ţiţeiului şi gazelor asociate o anumită compoziţie, anumite limite de puritate şi un nivel minim de pierderi. Toate acestea se realizează trecând ţiţeiul prin etapele *operaţiilor* de prelucrare preliminară: selecţionarea sau sortarea; stabilizarea; dezemulsionarea - desalinarea; degazolinarea (desbenzinarea) gazelor de sondă.

Ţiţeiul cu un conţinut redus de umiditate şi de impurităţi poate fi trimis direct în rafinării, fără tratare preliminară.

Sortarea sau selecţionarea este prima operaţie executată după extracţia ţiţeiului. Ea se realizează prin colectarea şi depozitarea selectivă a ţiţeiului. Sortarea se face după următoarele criterii: stabilitatea emulsiei de ţiţei şi apă; diverse caracteristici tehnologice legate de compoziţie.

Stabilizarea este operaţia de eliminare şi de colectare a hidrocarburilor gazoase dizolvate în ţiţeiul brut, precum şi a vaporilor de hidrocarburi lichide uşor volatile, componente ale ţiţeiului prelucrat.

Prin stabilizare se împiedică pierderea de substanţe valoroase în atmosferă şi se creează condiţii sigure pentru depozitarea în afara riscurilor de incendiu.

Stabilizarea ţiţeiurilor care se extrag prin erupţie naturală, deci sub presiune ridicată, se face printr-o destindere controlată, în două sau trei trepte.

În prima treaptă, realizată de 35 – 45 atm, rezultă un amestec de gaze conţinând metan şi etan, denumit *gaz sărac.*

În a doua treaptă, realizată la 3 – 5 atm, rezultă aşa numitele *gaze bogate* sau *gaze umede,* care sunt amestecuri de hidrocarburi $C_3 – C_7$ utilizate pentru obţinerea de gazolină, de gaze combustibile lichefiate etc.

În a treia treaptă, stabilizarea se face prin aducerea ţiţeiului la presiune atmosferică sau la depresiune, care se obţine prin legarea rezervoarelor de ţiţei stabilizat la aspiraţia unor compresoare. Gazele rezultate din această treaptă sunt folosite tot pentru obţinerea gazolinei.

Ţiţeiul extras prin pompare sau prin gaz – liftare, adică în condiţia unor presiuni mici, este stabilizat prin destindere într-o singură treaptă, denumită treaptă unică de separare.

Aparatele pentru stabilizare sunt denumite *separatoare*. Alături de gaze, în funcţie de stabilitatea emulsiei de ţiţei brut, se vor separa apa şi impurităţile solide.

În bateria de separare, unul dintre separatoare funcţionează la presiune înaltă, separând gazele sărace, iar celălalt separator, la presiune joasă şi se separă gazele bogate.

Constructiv, separatoarele sunt recipienţi metalici, alcătuiţi din mantale, calote, precum şi din racorduri cu ventile de reglare.

În partea superioară a separatoarelor există dispozitive pentru reţinerea picăturilor de ţiţei, antrenate în gaze, iar în partea de jos sunt amplasate serpentine pentru încălzire în vederea reducerii de vâscozitate.

Ţiţeiul brut se alimentează printr-o conductă în primul separator şi este apoi transferat în celălalt separator printr-un ventil de reducere.

Gazele se acumulează în partea superioară a celor două separatoare, de unde sunt colectate separat prin conductele corespunzătoare şi conduse spre instalaţia de dezbenzinare sau degazolinare, de unde rezultă ca produs principal gazolina.

Apa şi impurităţile solide se elimină periodic pe la partea inferioară a separatoarelor.

Ţiţeiul stabilizat în cele două trepte este depozitat într-un rezervor de depozitare.

Stabilitatea emulsiilor de țiței de tip ulei-apă (U-A) sau apă ulei (A-U) se datorează prezenţei unor substanţe care stabilizează emulsia. Astfel:

- naftenații de calciu și magneziu stabilizează emulsia de tip A-U;
- substanţele răşinoase sau bituminoase stabilizează emulsiile de tip U-A;
- substanţele fin dispersate, organice sau anorganice (argile), stabilizează emulsii de tip A-U sau U-A, în funcție de proprietățile lor de umectare cu apă, respectiv cu ţiţei.

Dezemulsionarea – desalinarea sunt operaţii care separă apa din ţiţeiul stabilizat. Deoarece apa conţine săruri minerale dizolvate sau dispersate (NaCl, $MgCl_2$, sulfaţi etc.), prin dezemulsionare se realizează şi desalinarea ţiţeiului.

Efectele economice ale dezemulsionării – desalinării rezultă din înlăturarea transportului inutil de apă din compoziţia emulsiei, de la locul de extracţie la rafinărie şi din reducerea coroziunii şi a efectelor secundare cauzate de apa sărată, la transportul, depozitarea şi prelucrarea ţiţeiului.

Dezemulsionarea şi desalinarea se efectuează în două trepte. În prima treaptă realizată în schela de extracţie, se atinge limita de 1% apă şi limita de 0,6 kg NaCl/t de ţiţei. %n a doua treaptă care se efectuează în rafinărie se ating limite de separare până la 0,1 – 0,2% apă şi 0,1 – 0,2 kg NaCl/t de ţiţei. (Atât apa cât şi clorurile au acțiune corozivă asupra conductelor, instalațiilor și rezervoarelor).

Există următoarele metode pentru dezemulsionare: procedee termice; filtrarea prin vată de sticlă; dezemulsionare prin adăugare de substanţe dezemulsionate; dezemulsionare în câmp electric.

Cel mai modern procedeu foloseşte *dezemulsionarea electrică* care se realizează într-un aparat, alcătuit de fapt dintr-un recipient etanş de formă cilindrică sau sferică, prevăzut în interior cu doi electrozi între care se aplică o tensiune electrică de 15 – 30 kV (CC sau CA), de la o sursă corespunzătoare. Se lucrează la temperaturi de 50 – 70°C şi presiuni de 2,5 – 3 atm. Unul dintre electrozi este fix şi legat la pământ, iar celălalt electrod este mobil şi legat la sursa de înaltă tensiune.

Emulsia pătrunde în deshidrator pe la partea inferioară a acestuia printr-o conductă, terminată cu un distribuitor, trece apoi prin câmpul dintre cei doi electrozi. Se produce o tensionare a stratului de la interfaţa celor două faze care permite contopirea picăturilor de apă, urmată de separarea celor două faze prin decantare.

Apa care se acumulează se elimină printr-o conductă pe la baza deshidra-torului, iar ţiţeiul dezemulsionat pe la partea superioară a acestuia.

Dezemulsionarea electrică realizată în regim continuu, asigură prelucrarea unor cantităţi mari de ţiţei.

Degazolinarea – desbenzinarea gazelor asociate este operaţia de separare a hidrocarburilor lichide (gazolina) de cele gazoase (gaze sărace) şi de cele lichefiabile (propan – butan) la o presiune moderată.

Procedeul se aplică gazelor asociate, bogate, cu provenienţă atât din gaze de sondă cât şi din gaze naturale.

Degazolinarea se realizează industrial prin: comprimare - condensare; absorbţie în motorină rece; adsorbţie pe cărbune activ.

Iniţial rezultă o gazolină instabilă, cu tendinţă accentuată de vaporizare, datorită conţinutului ridicat de hidrocarburi gazoase. Această gazolină instabilă se prelucrează apoi, printr-o distilare sub presiune, din care rezultă o fracţie uşoară – gazul petrolier lichefiat şi o fracţiune mai grea – care este gazolina stabilizată.

Procedeul industrial, care îmbină degazolinarea prin absorbţie cu distilare sub presiune, este cunoscut sub numele de procedeu de *absorbţie – fracţionare de gaze* (A.F.G.), figura 8.4. Absorbantul utilizat este motorina răcită.

Gazul bogat (78% metan, 7–8 % etan, 7% propan, 1–2 % butan şi izobutan, 1–3 % pentan şi hexan), comprimat la 10 daN/cm^2 în compresorul 1 şi apoi răcit, se introduce la baza coloanei de absorbţie 11 de jos în sus, în contracurent cu motorina rece. Motorina va reţine din gazul bogat componenţii de la C_2 în sus. Metanul şi etanul, constituenţii gazului sărac, nu vor fi reţinuţi de către motorină, în condiţiile de temperatură şi de presiune din coloană. Aceste gaze vor părăsi instalaţia prin partea superioară a coloanei 1, fiind conduse la un colector pentru gaze combustibile.

Motorina, conţinând componenţii absorbiţi, este colectată la baza coloanei 11, de unde este dirijată în preîncălzitorul 5 şi apoi la coloana 2 pentru desorbţie. Prin încălzire şi reducerea presiunii, în coloana 2 se va desorbi din motorină o gazolină instabilă, o benzină foarte uşoară care conţine în cea mai mare parte fracţiuni $C_4 – C_8$, care se colectează la vârful coloanei 2. După condensare în 7, şi

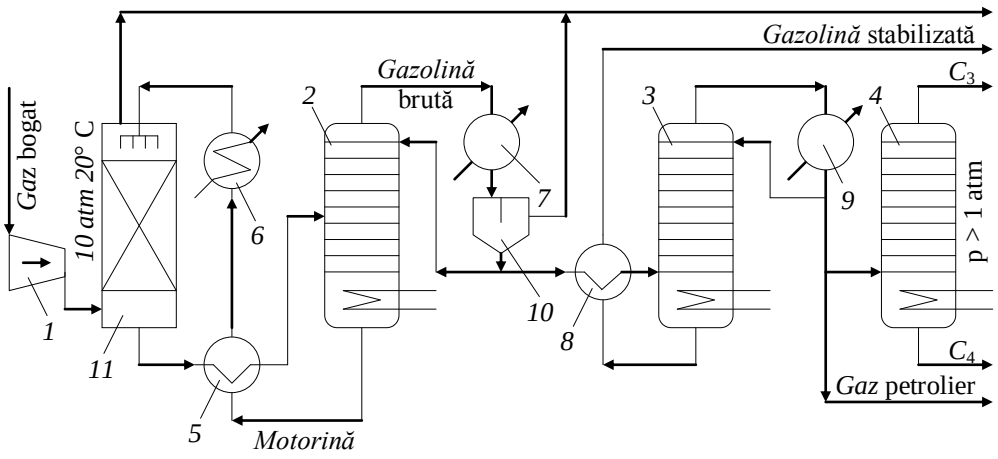


Fig. 8.4 Schema tehnologică a instalaţiei de absorbţie - fracţionare a gazelor de sondă

gazolina se recirculă parţial în coloana 2, ca reflux, iar restul se trimite la coloana 3 pentru stabilizare.

Motorina, după răcire în 5 şi 6 se recirculă în coloana 1 ca absorbant.

Stabilizarea gazolinei se face în coloana 3 printr-o distilare sub presiune. Gazolina stabilizată, colectată la baza coloanei 3, este dirijată spre rafinării pentru a fi utilizată ca un component de amestec în benzină sau pentru chimizarea fracţiei C_5.

Amestecul gazos de la vârful coloanei de stabilizare 3 se utilizează pentru obţinerea gazului petrolier lichefiat sau după o refracţionare sub presiune în coloana 4, pentru obţinerea de propan şi de hidrocarburi C_4.

8.6.2 Prelucrarea primară a ţiţeiului

Valorificarea ţiţeiului începe printr-o serie de operaţii de separarea ţiţeiului în grupe de hidrocarburi cu proprietăţi asemănătoare, denumite fracţii petroliere. Ansamblul acestor operaţii constituie *etapa primară de prelucrare.*

Transformările ţiţeiului şi ale componenţilor săi, în cadrul operaţiilor din această etapă, sunt de natură fizică (vaporizare, condensare, cristalizare etc.).

Ponderea cea mai mare revine operaţiilor de fracţionare prin distilare. De aceea, în fracţiile de prelucrare primară se grupează componenţii cu temperaturi de fierbere apropiate. Temperaturile iniţiale şi finale de fierbere, denumite limite de distilare, sunt mărimile de bază necesare pentru conducerea operaţiei de fracţionare, precum şi pentru caracterizarea produselor.

Fracţiile cu volatilitatea cea mai mare sunt combustibili lichizi, utilizaţi în diversele motoare cu ardere internă, fracţiile mai grele sunt uleiurile minerale utilizate pentru fabricarea lubrifianţilor sau a diverselor fluide tehnice (uleiurile hidraulice şi electrotehnice).

În prezent, nivelul necesar pentru calitatea combustibililor lichizi şi al lubrifianţilor nu poate fi realizat prin operaţiile de bază ale prelucrării primare. Din acest motiv, produsele brute ale prelucrării primare vor fi tratate suplimentar prin rafinare, transformare termocatalitică, aditivare şi altele, dobândind în final caracteristicile calitative necesare.

8.6.2.1 Distilarea atmosferică şi distilarea în vid a ţiţeiului

Distilarea atmosferică este prima operaţie de prelucrare a ţiţeiului în rafinării. Se realizează la presiunea atmosferică şi t = 360 – 400°C, pentru a împiedica descompunerile termice şi se numeşte distilare primară. Materia primă este ţiţeiul stabilizat, dezemulsionat şi "degazat".

Produsele distilării atmosferice sunt diverse sortimente de *combustibili lichizi*: benzină ($C_5 – C_8$), benzină grea (white - spirt) ($C_9 – C_{10}$), petrol ($C_{10} – C_{12}$), motorină ($C_{13} – C_{25}$), păcură (reziduul) (> C_{25}).

Instalaţiile industriale pentru distilarea atmosferică sunt prevăzute, fie cu o singură coloană, pentru prelucrare ţiţeiurilor cu mai puţin de 15% benzină, fie cu două coloane, petru prelucrarea ţiţeiurilor cu peste 15% benzină.

Distilarea în vid, la p = 40 – 130 mbari, urmează după fluxul de prelucrare a ţiţeiului prin distilare atmosferică. Este denumită, din acest motiv, distilare secundară. Materia primă este păcura rezultată la distilarea atmosferică.

Produsele distilării ^n vid sunt *uleiurile minerale de bază*, care se prelucrează ulterior pentru obţinerea de lubrifianţi sau fluide tehnice diverse (uleiuri hidraulice, electrotehnice), a unui *distilat global* utilizat ca materie primă în procesele de cracare catalitică sau de hidrocracare şi *păcura de vid* (reziduu 10–40%).

Cu cât vidul din coloană este mai înaintat cu atât temperatura de distilare este mai mică, iar descompunerile termice sunt mai reduse. În acest scop se utilizează talere cu diametru mare şi cu nivel redus de lichid pe taler sau talere speciale cu stripare cu abur.

Pentru obţinerea unui randament la distilare şi a unei eficienţe economice cele două instalaţii se combină într-una singură de *distilare atmosferică şi în vid* (D.A.V.), figura 8.5.

Ţiţeiul desalinat şi dezemulsionat, din rezervorul 12, este aspirat de către pompa 11 pentru a fi trimis în pre^ncălzitoarele 10 şi apoi în coloana 2 pentru desbenzinare.

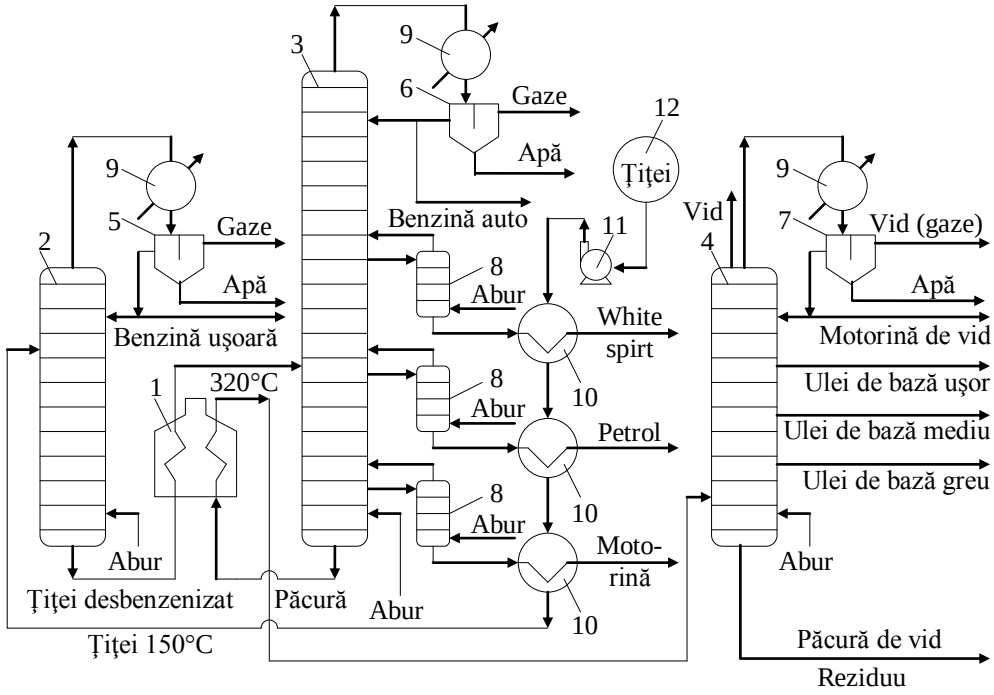


Fig. 8.5 Schema tehnologică a instalaţiei de distilare atmosferică şi în vid a ţiţeiului

Preîncălzirea ţiţeiului se face pe seama entalpiei produselor din coloana de distilare *"unu"* 3 cu 25 – 30 talere, temperatura ajungând la cca 150°C.

În coloana *"zero"* 2 cu 5 talere, din ţiţeiul pre^ncălzit, se va separa la vârf benzina uşoară, denumită şi benzină de aviaţie. După condensarea vaporilor în condensatorul 9, benzina uşoară se va acumula în separatorul 5, împreună cu apa şi mici cantităţi de gaze. O parte din benzină se refluxează în coloana 2, iar restul, după răcire, se trimite la depozit.

Ţiţeiul desbenzinat, colectat în blazul coloanei "zero" 2, trece prin cuptorul tubular 1, şi de aici pătrunde în zona de vaporizare a coloanei "unu" 3, pentru distilarea atmosferică. Temperatura ţiţeiului la intrare în coloana 3 este de 300 – 320°C.

La vârful coloanei 3 se concentrează treptat componenţii cu masă moleculară mică şi cu volatilitate mare.

Fracţia de vârf este benzina medie sau auto. Ea se condensează în aparatul 9, iar în vasul 6 se face separarea acesteia de către apă şi gaze.

Din aburul introdus în coloană, pentru striparea păcurii şi a fracţiilor laterale, rezultă apă, iar din descompunerile termice care sunt asociate, într-o măsură mică, acestei fracţionări, rezultă gaze.

Benzina grea (white - spirtul), petrolul şi motorina, fracţiile laterale ale distilării atmosferice, se colectează din faza lichidă de pe anumite talere.

Înaintea răcirii şi a depozitării, fracţiile laterale sunt stripate cu abur, în coloanele 8, numite şi "deflegmatoare". Prin stripare se îndepărtează componenţii uşori volatili din fiecare fracţie, care se reintroduc în coloană, pe un taler superior, în raport cu talerul de pe care s-a preluat fracţia.

După stripare, fracţiile se încadrează în condiţiile de calitate referitoare la temperatura iniţială de fierbere şi se măreşte randamentul în fracţii uşoare.

Păcura fierbinte, colectată la baza coloanei "unu" 3, se va distila în vid în coloana "*doi*", 4, cu 10 – 15 talere, după o re^ncălzire, în zona de radiaţie, a cuptorului tubular 1, până la maximum 400°C.

La vârful coloanei pentru distilarea în vid, rezultă o motorină grea, denumită motorină de vid, apă şi gaze.

După condensarea apei şi a motorinei ^n condensatorul 9, se procedează la separarea lor în vasul separator 7. Motorina se trimite parţial pentru reflux, ^n coloana 4, iar restul se depozitează. Gazele sunt aspirate în sistemul de vid.

Dacă instalaţia este concepută pentru producerea de uleiuri, pe lungimea coloanei de vid se colectează ca fracţii laterale de bază: uleiul uşor, uleiul mediu şi uleiul greu.

În blaz, se acumulează continuu reziduul sau păcura de vid.

Conducerea fracţionării în coloana de vid se face după vâscozitatea fracţiilor.

Caracteristicile tehnice ale produselor petroliere permit depăşirea condiţiilor curente (normale) de exploatare obţinându-se astfel avantaje tehnice şi economice performante: benzine cu cifră octanică îmbunătăţită, motorină cu cifra octanică optimă, uleiurile cu indice de vâscozitate deosebit.

Cifra octanică, C.O. a benzinei reprezintă procentul în volume de izooctan (C.O. = 100) dintr-un amestec de izooctan şi n-heptan (C.O. = 0), care se comportă, din punct de vedere al detonaţiei, la fel ca şi benzina cercetată. *Cifra cetanică*, C.C. a motorinei reprezintă procentul în volume de cetan normal (C.C. = 100) într-un amestec cu α-metil naftalină $C_{11}H_{10}$ (C.C. = 0), care se comportă ca şi motorina studiată.

Indicele de vâscozitate (I.V.) reprezintă variaţia vâscozităţii unui ulei cercetat cu temperatura, comparativ cu vâscozitatea a două uleiuri convenţionale: un ulei cu variaţie redusă de vâscozitate la creşterea temperaturii (I.V. = 100) şi ulei cu variaţie mare de vâscozitate la creşterea temperaturii (I.V. = 0).

8.6.2.2 Prelucrarea uleiurilor

Cele 4 – 5 fracţii de *uleiuri de bază,* obţinute prin distilarea în vid, nu pot realiza caracteristicile de calitate corespunzătoare unei mari diversităţi de utilizări

şi de aceea uleiurile de bază sunt supuse unui complex de *prelucrări de rafinare şi finisare*, pentru a obţine uleiurile speciale şi diverse fluide tehnice: parafină, cerezină şi bitum.

Uleiurile provenite din ţiţeiuri parafinoase au indicele de vâscozitate cel mai ridicat, de regulă peste 90 şi sunt folosite pentru motoarele termice.

*Solventarea***,** numită şi extracţie selectivă este operaţia destinată prelucrării uleiurilor uşoare, medii şi grele de la distilarea în vid, prin care se elimină în extract componenţii care le influenţează negativ calitatea, cum sunt hidrocarburile cu cicluri condensate, răşinile, asfaltenele precum şi substanţele cu sulf şi oxigen.

Rafinatul, uleiul solventat, are faţă de uleiul de bază indici de vâscozitate şi stabilitate la oxidare mari, prin care este superior uleiului brut introdus la prelucrare.

Solventarea produce şi unele dezavantaje: scăderea uşoară a vâscozităţii şi creşterea punctului de congelare.

Ca solvenţi se utilizează: furfurol, aldehide, fenol, propan lichid etc. Utilizarea furfurolului este cea mai răspândită.

Calitatea şi randamentul în rafinat sunt influenţate de calitatea materiei prime, de temperatură şi de raportul ulei – solvent. Extractul este utilizat ca materie primă pentru negrul de fum.

Deparafinarea se aplică uleiurilor provenite din ţiţeiurile parafinoase, cu scopul de a le reduce temperatura de congelare şi prin aceasta de a le păstra capacitatea de ungere la temperaturi de congelare sub –12°C.

Deparafinarea influenţează şi alte caracteristici ale uleiului, astfel densitatea şi viscozitatea cresc, iar indicele de vâscozitate scade. Efectele produse depind de natura solventului folosit şi de proporţia de parafină aliminată.

Deparafinarea se poate realiza prin mai multe metode, din care se folosesc curent: metoda de cristalizare şi filtrarea la rece şi deparafinarea cu solvenţi.

La deparafinarea cu solvenţi se utilizează amestecuri de hidrocarburi aromatice (benzen, toluen), precum şi cetone alifatice (metiletilcetona "MEC" sau metilizobutil-cetona).

Extractul parafinos denumit uzual *gaci*, este destinat obţinerii cerezinei şi parafinei.

Dezasfaltarea cu propan lichid este operaţia de extracţie care se aplică uleiului rezidual de la distilarea în vid, cu scopul de a produce uleiuri cu vâscozitate mare.

Operaţia se fundamentează pe dizolvarea selectivă în propan lichid, presiunea din instalaţie fiind 28 – 38 atm, a hidrocarburilor parafinice şi alchilnaftenice, care vor rămâne, după îndepărtarea solventului, componentele uleiului.

Aromaticele, răşinile şi asfaltenele, mai puţin solubile în propan lichid, vor rămâne componentele unui extract, utilizat la fabricarea bitumului.

Rafinarea chimică este operaţia care urmează după deparafinare. În anumite situaţii se aplică şi uleiurilor de bază sau celor solventate. Rafinarea chimică constă în tratarea uleiurilor *cu acid sulfuric 94 – 96%* cu scopul eliminării urmelor de răşini, asfaltene, compuşi cu azot, sulf sau oxigen.

În urma reacţiilor cu acid sulfuric (adiţii, esterificări, polimerizări, oxidări etc.) substanţele rezultate se elimină prin decantare.

După rafinarea cu acid sulfuric urmează tratarea cu soluţii apoase: *hidroxid de sodiu 2 – 10%***,** pentru îndepărtarea gudroanelor acide (acizii sulfonici, esterii acidului sulfuric, dioxid de sulf, acidul sulfuric remanent, acizii naftenici etc.) şi atingerea unui pH uşor alcalin. Produsele rafinării se acumulează într-un strat de leşie, care se decantează.

Uleiul se spală de mai multe ori cu apă la 90°C, până se ajunge la un pH = 7, apoi se trece pe *adsorbenţi* (bentonită, bauxită sau silicagel) pentru a se reţine impurităţile remanente.

Cel mai modern procedeu de rafinare care capătă amploare în industria uleiurilor minerale este *hidrorafinarea* sau hidrogenarea catalitică în fază lichidă, la t = 350°C şi p = 50 atm în prezenţă de oxizi de molibden, drept catalizator. Se obţin în acest mod uleiuri cu calităţi ameliorate şi fără deşeuri.

Uleiurile prelucrate, după succesiunea de procedee prezentate sunt în continuare supuse procedeelor de *finisare* pentru a obţine parametrii calitativi impuşi de o anumită utilizare: vâscozitate, indice de vâscozitate, temperatura de congelare, proprietăţi anticorozive şi antispumante. Aceşti parametri se obţin prin procedee de *amestecare* şi *aditivare* a uleiurilor cu aditivi corespunzători.

Alături de uleiuri, prin acest complex de prelucrări rezultă ***produsele speciale***: parafina, cerezina şi bitumul.

- *Parafina* este, în condiţii normale, un material solid cristalin, alcătuit dintr-un amestec de n-alcani cu 20 – 35 atomi de carbon, având temperatura de topire cuprinsă între 48 – 58°C.

Parafina se obţine prin prelucrarea chimică a gaciului rezultat la solventarea cu MEC a uleiurilor uşoare şi medii provenite din ţiţeiuri parafinoase.

Parafina se utilizează la impermeabilizarea hârtiei de ambalaj, la fabricarea lumânărilor, ca plastifiant, la prelucrarea unor răşini macromoleculare.

- *Cerezina* este un material solid, microcristalin, alcătuit probabil din izo- şi cicloalcani în proporţie mai redusă din n-alcani şi hidrocarburi aromatice cu 25–50 atomi de carbon, având temperatura de topire în domeniul 55 – 85°C.

Cerezina se obţine la solventarea uleiului greu şi rezidual precum şi dintr-un reziduu nedistilat al ţiţeiului parafinos, "petrolatum" , printr-un proces de desuleiere mai complex decât la parafină.

Cerezina se utilizează pentru obţinerea vaselinelor tehnice şi farmaceutice, la impregnări şi izolări în industria electrotehnică, la fabricarea diverselor ceruri etc.

• *Bitumul* este un material de consistenţă solidă sau semisolidă, fiind o suspensie de asfaltene în răşini şi hidrocarburi lichide.

Bitumul se obţine prin prelucrarea ţiţeiului în fracţiile grele ale distilării, precum şi în extractele de solventare. În starea sa naturală este numit asfalt.

Bitumul este utilizat ca liant în construcţia de drumuri, la izolări hidrofuge, la protecţii anticorozive, la fabricarea carbonului asfalt etc.

8.6.3 Prelucrarea secundară a ţiţeiului

Prelucrarea secundară urmăreşte: creşterea cantităţii de produse uşoare şi medii; ridicarea calităţii produselor; obţinerea de materii prime petrochimice.

Principalele procese ale prelucrării secundare sunt: cracarea termică, cracarea catalitică şi reformarea termocatalitică (hidrocracarea) în prezenţa hidrogenului.

Acestor procese le este caracteristică inducerea unor modificări chimice fundamentale în structura hidrocarburilor şi a celorlalte substanţe care alcătuiesc materia primă.

8.6.3.1 Cracarea termică

Cracarea termică se bazează pe complexul de reacţii ale hidrocarburilor la temperaturi înalte şi se realizează prin:

• *reformare termică,* aplicată benzinei de distilare atmosferică, în scopul creşterii cifrei octanice. În prezent reformarea termică este înlocuită prin reformare catalitică;

• *cracare termică sub presiune,* aplicată petrolului sau motorinei pentru obţinerea de benzină, dar care astăzi nu mai este folosită;

• *reducerea de vâscozitate*, prin care se transformă reziduurile petroliere cu vâscozitate mare în combustibili lichizi cu vâscozitate redusă;

• *cocsare*, prin prelucrarea reziduurilor petroliere grele: păcura de vid, păcura de la reducerea de vâscozitate, extractul de la dezasfaltarea cu propan etc., pentru obţinerea în principal a cocsului de petrol;

• *piroliză*, sau cracarea termică la temperatură de peste 800°C şi la presiune redusă, prelucrează gaze (etan, propan, butan), distilate uşoare şi medii (benzină, petrol, motorină), precum şi diverse fracţii de uleiuri, pentru obţinerea fracţiilor uşoare, concentrate în hidrocarburi aromatice inferioare.

Reacţiile care însoţesc procesul de cracare termică a hidrocarburilor din ţiţei sunt:

– descompunerile (scindări şi dehidrogenări) prin care se formează hidrocarburi cu mase moleculare mici, componente ale fracţiilor petroliere gazoase sau lichide uşoare;

– amplificări (lungiri) de catenă (alchilări, polimerizări, condensări) prin care creşte masa moleculară a componentelor, formându-se răşini şi cocs de petrol.

Mecanismul prin care au loc aceste reacţii de cracare este radicalic înlănţuit şi depinde de temperatură, presiune, timpul şi calitatea materiei prime.

Creşterea temperaturii favorizează formarea produşilor prin reacţii endoterme (scindare, dehidrogenare).

Creşterea presiunii favorizează formarea produşilor prin reacţii de amplificare (lungire de catenă).

Timpul de reacţie acţionează asupra conţinutului de produse intermediare (benzină, petrol, motorină).

Materia primă de natură parafinoasă generează o cantitate mai mare de produşi intermediari, într-un timp mai scurt, decât o materie primă de altă natură. La aceeaşi temperatură, constanta vitezei de reacţie de scindare este cu atât mai mare, cu cât limitele de distilare ale fracţiei prelucrate sunt mult mai mari, prin urmare păcura se va craca termic mai uşor decât motorina.

Dintre metodele de cracare termică se va aborda metoda cocsării.

Cocsarea este procedeul prin care se obţine cocsul de petrol, un produs solid, asemănător cocsului de cărbune, având faţă de acesta avantajul unei purităţi ridicate (conţinut redus de cenuşă).

Fabricarea cocsului de petrol este justificată de necesitatea valorificării unor reziduuri petroliere grele şi de cerinţele mari pentru acest produs, care corespunde fabricării electrozilor metalurgici, precum şi pentru anozii instalaţiilor industriale de electroliză.

Alături de cocs, din proces rezultă gaze, benzină şi un distilat mediu, component al combustibililor Diesel sau materie primă pentru cracarea catalitică. Fracţiile lichide grele se recirculă în proces.

În exploatarea curentă, există două variante ale procesului: cocsarea întârziată şi cocsarea în sistem fluidizat.

În procedeul de *cocsare întârziată*, materia primă, păcura de diferite provenienţe, sub presiune de 10 atm, face schimb de căldură ^ntr-un schimbător de căldură cu fracţia de distilat mediu, ce se ob]ine ^ntr-o coloană de distilare. Apoi, materia primă se introduce în aceeaşi coloană de fracţionare la mijloc. În această coloană, materia primă produce condensarea fracţiei grele, pe care o antrenează apoi în fluxul de recirculare.

De la baza coloanei de distilare amestecul acestor două fluide, ajung într-un cuptor tubular pentru încălzire, la aproximativ 500°C. Timpul de menţinere în cuptor este scurt, pentru a evita formarea cocsului în ţevile acestuia.

Reacţiile cracării termice se continuă în condiţii adiabatice, într-o cameră de cocsare ataşată cuptorului. Timpul de reacţie fiind lung, vor fi favorizate

amplificările moleculare, din care rezultă cocs. Acesta se depune în straturi succesive pe pereţii camerei de cocsare dintr-o fază lichidă.

Depunerea cocsului determină o funcţionare ciclică a camerei de cocsare. După umplere, camera de cocsare este izolată din fluxul de producţie, pentru evacuarea cocsului şi pentru curăţire. În această perioadă camera respectivă este înlocuită cu o cameră identică, pregătită pentru a prelua fluxul continuu al procesului de cocsare. Schimbarea se face cu o periodicitate de 24 de ore.

Vaporii care părăsesc camera de cocsare ajung în coloana de fracţionare, în care se separă la vârf gaze şi benzină, iar lateral fracţia de distilat mediu, pe un taler aşezat deasupra talerului de intrare a materiei prime.

8.6.3.2 Cracarea catalitică

Procedeul de cracare catalitică se bazează pe reacţiile de transformare a hidrocarburilor din ţiţei sub acţiunea simultană a temperaturilor ridicate şi a catalizatorului.

Prin acest procedeu se obţin cantităţi suplimentare, în raport cu posibilităţile distilării atmosferice, de benzină (C.O. = 85), de distilate medii (petrol, motorină) şi gaze cu conţinut sporit de hidrocarburi cu 3 şi 4 atomi de carbon. Gazele la rândul lor sunt utilizate pentru producerea suplimentară de benzină superioară.

Ca ***materie primă*** se utilizează distilatul global al distilării în vid, fracţii provenite de la cracare, diverse uleiuri minerale de calitate inferioară.

Drept catalizatori sunt utilizaţi aluminosilicaţii naturali sau artificiali, în special zeoliţii.

Reacţiile care au loc sunt ca şi la cracarea termică, descompunerile (scindări şi dehidrogenări) şi amplificările (izomerizări, ciclizări) prin mecanism ionic înlănţuit. Legătura –C–C– se rupe heterociclic formând carbocationi, datorită activităţii catalizatorului, activitate ce se explică prin tendinţa atomilor de aluminiu, din structura catalizatorului de a-şi completa orbitalul p cu 2 electroni. În mediu anhidru aluminiul formează un centru activ aprotic (Lewis), iar în prezenţa apei, un centru activ protic (Brőnsted).

Mecanismul de reacţie este influenţat de temperatură (creşterea temperaturii măreşte conversia materiei prime) de presiune (creşterea presiunii măreşte randamentul în benzină şi cocs, reduce randamentul în gaze), timpul de contact (creşterea timpului de contact măreşte randamentul în gaze, benzină şi cocs), de raportul de catalizator/materie primă (mărirea raportului, reduce timpul mediu de şedere în reactor al catalizatorului şi de aici se reduce nivelul mediu de dezactivare prin depunere de cocs).

Procesul de cracare catalitică se efectuează semicontinuu cu catalizator în strat fix, continuu cu catalizator mobil sau cu catalizator în strat fluidizat.

În procesul de cracare continuă cu strat fluidizat de catalizator, materia primă, după o încălzire în două schimbătoare de căldură, în amestec cu fracţiile recirculate, de la mijlocul coloanei de frac]ionare propriu-zise, sunt aduse într-un cuptor tubular pentru încălzire la 450°C. În continuare, materia primă vaporizată întâlneşte într-un "nod" de amestecare (primul) catalizatorul (microsfere cu diametrul între 10 – 100 μm) pe care-l transportă pneumatic într-un reactor de cracare. Aici se formează sistemul de catalizator, în stare fluidizată, care este sediul transformărilor termocatalitice, proprii acestui proces. Temperatura în stratul fluidizat este 480 – 500°C.

Masa de reacţie, în stare de vapori, trece continuu printr-o baterie de cicloane aflată ^n reactorul de cracare, cu scopul separării particulelor fine de catalizator, antrenate în fluxul de vapori, particule care revin apoi în stratul fluidizat. Din reactorul de cracare vaporii se dirijează la coloana de fracţionare propriu-zisă, pentru separarea produselor.

Gazele şi benzina sunt preluate de la vârful coloanei de fracţionare, motorina uşoară şi motorina grea sunt preluate ca fracţii laterale, iar la baza coloanei se acumulează un şlam, format din pulbere fină de catalizator şi din motorină grea, care se recirculă, împreună cu materia primă.

Catalizatorul epuizat parţial, ajunge din reactorul de cracare, într-un deversor amplasat lângă acest reactor şi apoi, după stripare cu abur, prin cădere liberă ajunge într-un alt nod de amestecare (al doilea), de unde este antrenat cu aer cald într-un reactor pentru regenerare. Regenerarea se face, de asemenea, în stare fluidizată la temperatura de 550°C, sub acţiunea oxigenului din aerul cald.

Produsele gazoase ale regenerării trec într-o baterie de cicloane aflată în interiorul reactorului de regenerare, pentru separarea pulberii de catalizator, care revine în faza fluidizată din reactorul de cracare. Produsele gazoase după răcire într-un recuperator de gaze sunt evacuate în atmosferă.

Catalizatorul activat intră într-un deversor amplasat lângă reactorul de regenerare, iar prin cădere ajunge la primul punct "nodal" de amestecare cu materia primă, de unde re^ncepe fluxul.

Blocarea pătrunderii aerului în reactorul de uscare şi a vaporilor de hidrocarburi în reactorul de regenerare se realizează cu ajutorul unor vane de reglare.

8.6.3.3 Reformarea catalitică

Prin procedeul de reformare catalitică sau de hidrocracare, hidrocarburile şi celelalte substanţe din ţiţei sunt transformate sub acţiunea simultană a temperaturii, a catalizatorului şi a hidrogenului.

Principalele procese de hidrocracare sunt *hidrorafinarea* (transformarea din produsele petroliere sau din ţiţei a substanţelor cu S, O, N şi îndepărtarea lor sub formă de H_2S, H_2O şi NH_3, îndepărtarea metalelor grele) şi *reformarea catalitică* sau aromatizarea (transformarea benzinelor cu cifră octanică scăzută în benzine cu cifră octanică superioară şi hidrocarburi aromatice).

Procedeul de *reformare catalitică* foloseşte ca materie primă benzina de la distilarea atmosferică la care se adaugă cantităţi limitate din benzina de la reducerea de vâscozitate, de la cocsare sau chiar benzina de la cracarea catalitică.

Temperatura de lucru este 400 – 500°C, presiunea între 40 – 60 atm, raportul hidrogen / materia primă: 3/1 – 10/1, catalizatori bifuncţionali, constituiţi dintr-un metal (0,3 – 0,7 % Pt, Pd, Ni) sau oxid metalic (10 – 30 % Cr, Mo, Co, Ni) şi un suport acid (γ sau β alumină tratată cu HCl sau HF, pentru sporirea activităţii).

Reacţiile care au loc în procesul de reformare catalitică sunt: dehidrogenare, izomerizare, dehidrociclizare şi hidrocracare.

Procesul de reformare catalitică se poate desfăşura prin regenerarea catalizatorului în mod continuu sau semicontinuu şi fără regenerarea catalizatorului în mod discontinuu.

În prezent, cele mai răspândite sunt procesele discontinue. În aceste procese, materia primă preîncălzită în prealabil pe seama căldurii produselor de reac]ie este apoi vaporizată într-un cuptor tubular şi este trecută împreună cu hidrogenul prin trei reactoare de reformare, în care catalizatorul este depus în "pat" fix. Încălzirea între treptele reactoarelor se realizează în alt cuptor tubular, a cărui temperatură este de 500°C.

Condiţiile de lucru adiabatice şi endotermicitatea globală a procesului, fac ca temperatura să scadă de-a lungul fiecărui reactor până la un nivel care impune o reîncălzire.

Căderile de temperatură sunt mai mari în primul şi al doilea reactor, ca urmare a desfăşurării cu preponderenţă a reacţiilor rapide, care sunt endoterme (dehidrogenarea şi izomerizarea).

După reacţie, produsele sunt răcite într-un răcitor, ele cedând căldura, materiei prime care intră în proces. Apoi sunt condensate şi separate într-un vas separator.

Faza gazoasă (hidrohenul) este recirculată după comprimare într-un compresor, iar surplusul este trimis în alte procese consumatoare de hidrogen. Faza lichidă, respectiv benzina de reformare, este trimisă la coloana de stabilizare.

Petrolul brut sau ţiţeiul este utilizat prin prelucrare ca materia primă pentru obţinerea unei largi varietăţi de produse petroliere, conform schemei din figura 8.5.

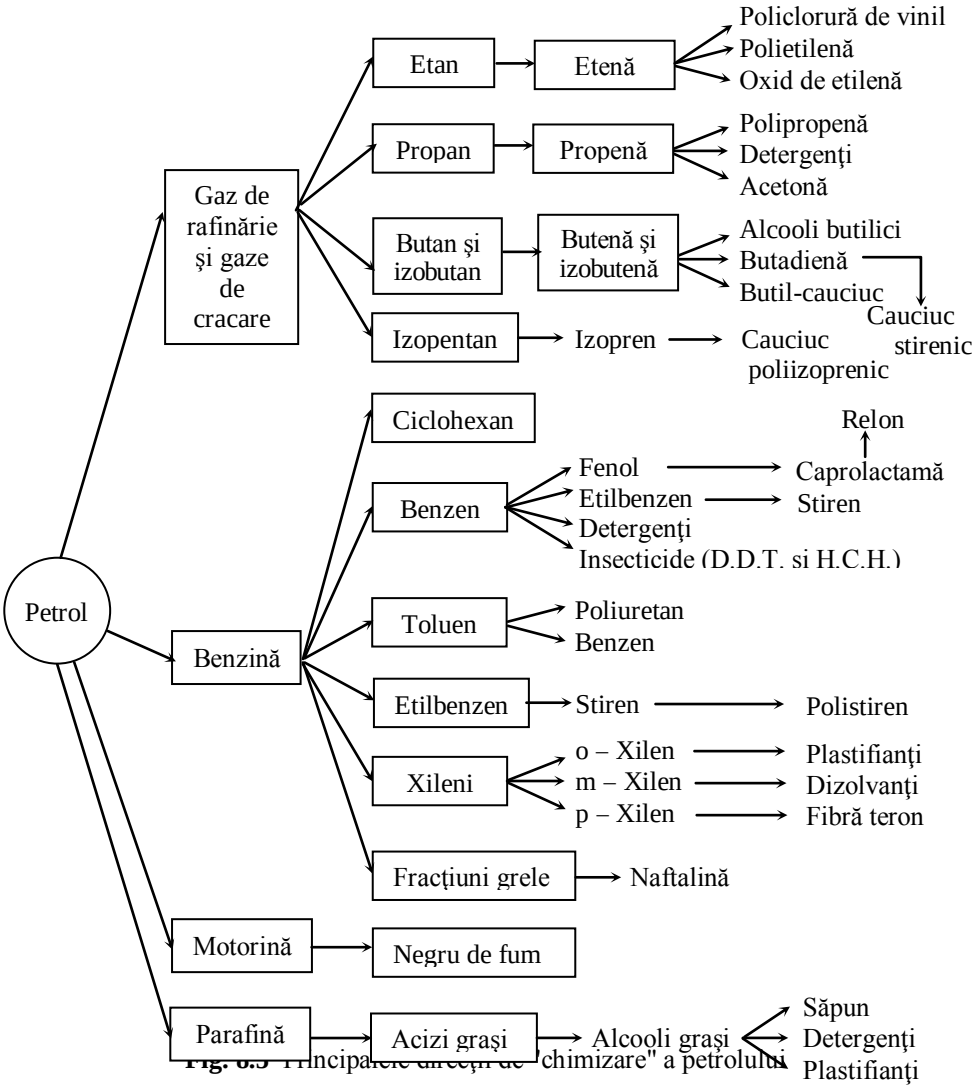


Fig. 8.3 Principalele direcţii de "chimizare" a petrolului

8.7 Prelucrarea gazelor neasociate

Gazele neasociate, denumite şi *gaze uscate, sărace* sau gaze *naturale* propriu-zise, provin din zăcăminte fără hidrocarburi în fază lichidă (ţiţei) şi au o prelucrare mai simplă decât gazele asociate.

De obicei, aceste gaze se găsesc în zăcământ la presiuni de 30 – 100 daN/cm^2. Extragerea lor reprezintă o simplă destindere, controlată prin robinetul montat la capătul superior la sondelor (la nivelul solului).

Sondele sunt racordate la conducte colectoare, pe categorii de presiuni apropiate, denumite orizonturi, în funcţie de presiunea de plecare necesară la începutul conductei de transport. Când presiunea de plecare este mai mare de 40 daN/cm^2 şi $t < 0°C$, gazele trebuie încălzite şi uscate pentru a preîntâmpina formarea criohidraţilor. Criohidraţii sunt combinaţii ale hidrocarburilor gazoase cu apa ce corespund formulelor următoare: $CH_4 \cdot 6H_2O$, $C_2H_6 \cdot 7H_2O$, $C_3H_7 \cdot 7H_2O$ şi $C_4H_{10} \cdot 7H_2O$. Uscarea se face pe silicagel, site moleculare, alumină sau prin absorbţie cu di sau trietilenglicol. În acest mod se evită şi procesul de coroziune al conductelor.

Transportul şi distribuirea gazelor la consumatori se face prin conducte din ţevi de oţel, sudate la presiunea naturală a zăcământului, până la fiecare centru de consum, prevăzut cu o staţie de reglare a presiunii şi de măsurare a debitelor. Conductele de oţel cu $\Phi = 50 – 80$ cm, sunt îngropate în pământ la 1,5 m şi sunt denumite *"magistrale"*. Dacă pierderile de presiune prin conductele magistrale nu sunt mari, atunci transportul se realizează prin destinderea gazului. Dacă din contră, pierderile sunt mari şi presiunea de alimentare prin conductă este mică, trebuie făcută o comprimare a gazului, fie la alimentare, fie pe traseu.

Din gazele sărace se separă, cu ajutorul unei turbine de expansiune, pe rând metanul, etanul, urmele de propan şi butan.

Gazele cu o presiune de 70 atm se deshidratează într-un uscător ce conţine silicagel. În continuare, gazele trec într-un schimbător de căldură, unde se răcesc cu ajutorul gazelor reziduale recirculate, cu temperatură scăzută. Condensatul obţinut este apoi separat într-un separator de presiune înaltă la 70 atm, în timp ce gazul rămas trece într-o turbină de expansiune, ajungând la o presiune de 14 – 28 atm. Cu această ocazie se răceşte de la o temperatură – 90 până la –112°C. Gazele trec apoi la un separator de presiune joasă (14 – 28 atm). Condensatele din cele două separatoare, de presiune înaltă şi presiune joasă, trec într-o coloană de demetanizare. Gazul metan rezultat la partea superioară a coloanei de demetanizare este, fie recirculat împreună cu gazele rezultate de la separatorul de presiune joasă (14 – 28 atm), fie utilizat ca atare drept combustibil. Dacă este recirculat, atunci amestecul rezultat trece prin schimbătorul de căldură ini]ial, unde răcesc gazele uscate (deshidratate) şi apoi trec la un compresor centrifugal, unde se comprimă la 70 atm şi reintră în circuit la partea inferioară a coloanei cu silicagel. La baza coloanei de demetanizare rezultă 40 – 70% din etanul existent în gazele şi totodată 95% din propan şi 99% din butan.

Gazul metan are o gamă variată de utilizări, după cum se poate vedea din figura 8.6.

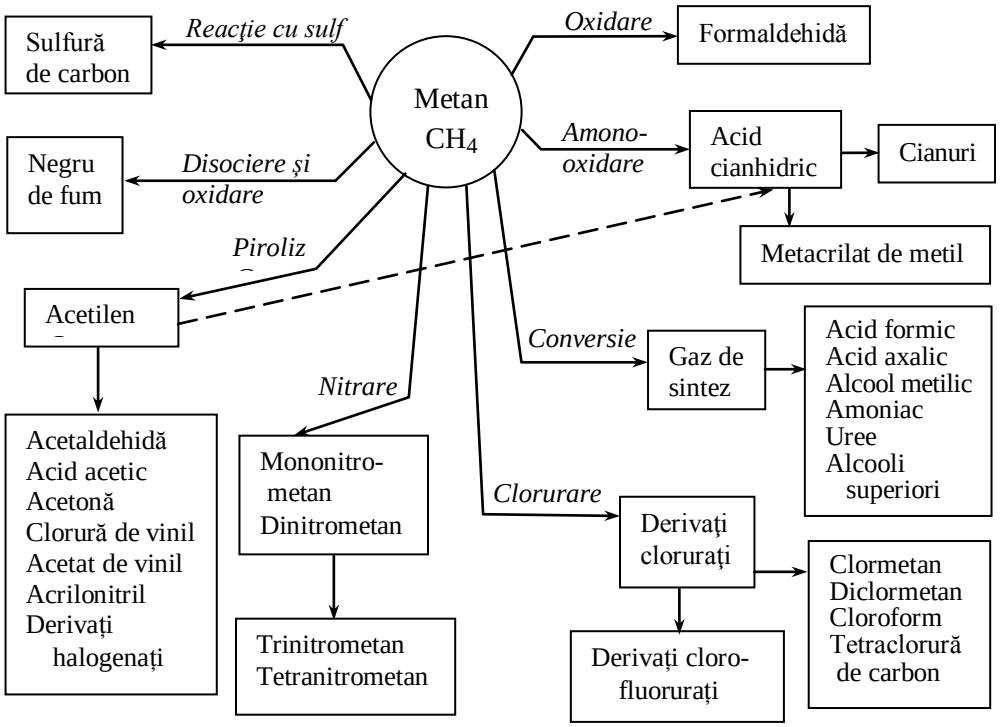


Fig. 8.6 Principalele utilizări ale metanului

Principalele căi tehnologice prin care metanul se transformă în produşi utili sunt:

- piroliza (se obţine acetilenă şi negru de fum);
- oxidare parţială (gaz de sinteză, negru de fum);
- clorurare (derivaţi cloruraţi ai metanului);
- amono-oxidare (acid cianhidric);
- sulfurare (sulfură de carbon).

8.8 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În industria prelucrării ţiţeiului şi a gazelor naturale se acordă atenţie deosebită produselor care se obţin în urma prelucrării ţiţeiului.

La locul de exploatare se manevrează cu atenţie toate utilajele, se verifică instalaţiile electrice ori de câte ori este nevoie.

Gazele toxice care se întâlnesc în industria prelucrării ţiţeiului sunt *monoxidul* şi *dioxidul de carbon, dioxidul* şi *trioxidul de sulf, oxizii de azot* prezentaţi deja la tehnologia combustibililor solizi (subcapitolul 7.5).

Pe de altă parte, în tehnologia prelucrării ţiţeiului sunt utilizate o serie de substanţe *acide* şi *bazice*, atât anorganice cât şi organice. De aceea, pentru manevrarea recipienţilor ce conţin aceste substanţe este obligatoriu să se folosească echipamentul de protecţie compus din ochelari, mănuşi, şorţ şi cizme de cauciuc. Toate flanşele de pe conductele de transport a acestor substanţe trebuie să fie prevăzute cu manşoane de protecţie contra stropilor.

Conductele de *abur* trebuie să fie izolate termic pentru prevenirea accidentelor.

În halele de *distilare-rafinare* nu este permis fumatul, folosirea focurilor deschise (chibrituri, sudură, lămpi cu flacără deschisă etc.). Se pot utiliza numai lanterne cu baterii de 4-5 V. Motoarele electrice care acţionează pompele se montează în exteriorul halei sau încăperii.

Având în vedere că sunt necesare temperaturi sau presiuni de lucru diferire de condiţiile normale, se lucrează întotdeauna cu deosebită atenţie.

În reacţiile de hidrogenare se utilizează *hidrogenul* şi se are în vedere să nu se depăşească conţinutul de 30% hidrogen în amestecul de gaze, pentru a evita pericolul exploziilor.

Hidrocarburile aromatice policondensate cu multe cicluri conţinute în produsele petroliere şi gazele naturale se numără printre cele mai puternice *cancerigene*. De asemenea, aceste hidrocarburi se formează şi în cursul arderilor incomplete a produselor petroliere şi a gazelor naturale. Alături de hidrocarburile aromatice policondensate sunt *compuşii poliheterociclici aromatici* cu azot şi sulf, unele nitrozamine, amine aromatice, care sunt vinovate de un număr impresionant de îmbolnăviri de cancer, în special pulmonar.

În toate etapele prelucrării ţiţeiului (preliminară, primară, secundară) şi a gazelor naturale se respectă normele de protecţia muncii caracteristice fiecărui loc de muncă în parte, iar personalul muncitor este instruit periodic. De asemenea, se poartă echipamentul de protecţie corespunzător, pentru evitarea accidentelor de muncă.

9. TEHNOLOGII INDUSTRIALE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

9.1 Considerații generale

Substanțele chimice suferă o serie de procese de transformare pentru obținerea industrială a substanțelor organice.

Tehnologia chimică organică este abordată, fie prin transformarea unei singure materii prime în produse prin diverse tipuri de reacții chimice, fie prin transformarea diverselor materii prime în produși după același tip de reacție chimică, denumit și "*proces unitar*" sau "*proces fundamental*".

Este abordat, în general cel de-al doilea mod, care face posibilă găsirea unor caracteristici comune pentru procesele care aparţin aceluiaşi tip de reacţie chimică.

Cele mai importante procese unitare sunt: piroliza, halogenarea, nitrarea, sulfonarea, oxidarea, hidrogenarea, dehidrogenarea, sinteza oxo, amonoxidarea, hidratarea, esterificarea, hidroliza, alchilarea, diazotarea, condensarea, polimeriza-rea etc. Dintre acestea vor fi abordate piroliza, halogenarea, nitrarea, sulfonarea, oxidarea și hidrogenarea, deoarece au importanță tehnologică mai mare.

Pentru industria organică sunt utilizate următoarele ***materii prime***:

- hidrogenul, obținut din gazul de sinteză, din gazele de la reformarea catalitică sau prin electroliza apei ori a soluțiilor saturate de NaCl (saramură). Diferitele procedee aplicate industrial permit fabricarea de H_2 cu puritate cuprinsă între 95 și 99%.

Costurile relative ale H_2 fabricat prin diversele procedee sunt: 1 pentru reformarea cu abur a gazelor naturale, 1,25 pentru reformarea cu abur sau pentru oxidarea parțială sub presiune a benzinei, 18,50 pentru electroliza apei.

- amestecul de hidrogen și monoxid de carbon, *"gazul de sinteză"*, care se produce fie prin pirogenarea metanului sau a diverselor fracții petroliere în prezența apei și a dioxidului de carbon, fie prin oxidarea parțială sub presiune a unei serii largi de materii prime de la metan la reziduuri petroliere grele;
- metanul din gazul natural;
- hidrocarburile C_2–C_5, preluate din toate sursele de gaze naturale sau cinetetice: gazele de sondă, gazele de rafinărie; gazele de la stabilizarea gazolinei, gazele de la cracare termică și catalitică ș.a. După separarea din amestecul de gaze,

hidrocarburile pure din seria C_2–C_5 sunt valorificate direct sau de cele mai multe ori indirect, după ce au fost dehidrogenate la mono- sau dialchene;

- hidrocarburile n– şi i–C_5 fracţionate din gazolină;
- aromaticele C_6, C_7 şi C_8, separate din benzina de reformare catalitică;
- alcanii C_{10}–C_{18} din petrol şi motorină, separaţi cu aducţi de uree sau cu ajutorul zeoliţilor;
- alcanii C_{20}–C_{35} (parafina şi cerezina) rezultaţi ca produşi auxiliari la rafinarea cu solvenţi a lubrifianţilor;
- ciclohexanul şi metilciclopentanul din benzina de distilare atmosferică.

9.2 Piroliza sau descompunerea termică

Piroliza este un proces de prelucrare a unei hidrocarburi la temperaturi peste 600°C, cu un timp de staţionare în reactor, dictat de materia primă.

În general termenul de piroliză se referă la procese de dehidrogenare însoţite în unele cazuri de procese de cracare. Se rup atât legăturile C – C cât şi legăturile C – H. Principalele reacţii sunt scindarea şi dehidrogenarea.

Reacţia de dehidrogenare poate fi realizată până la hexan cu randamente acceptabile, dacă se supune hidrocarbura parafinică, în prezenţa unui catalizator, corespunzător pentru un timp scurt la temperatura de 500 - 600°C.

Hidrocarburile cu masa moleculară ridicată, ca de exemplu hexanul şi heptanul, şi fracţiunile de hidrocarburi cu limite de fierbere corespunzătoare uleiului mediu, se transformă peste 10% în olefine, cu masă moleculară redusă, în parafine şi aromatice, chiar în prezenţa catalizatorilor de dehidrogenare.

În petrochimie piroliza se aplică cu scopul de a obţine hidrocarburi cu reactivitate mare (alchene, în special etenă şi propenă), dar atunci când se prelucrează fracţii petroliere grele se are în vedere şi benzina cu cifră octanică ridicată, rezultată din proces.

Piroliza se aplică şi la *chimizarea gazelor naturale*. Deoarece piroliza hidrocarburilor din fracţiile petroliere a fost prezentată deja în capitolul 8 “Petrochimia ţiţeiului”, în continuare se va discuta *descompunerea termică a metanului* pentru fabricarea acetilenei şi a negrului de fum.

Din punct de vedere *termodinamic* se precizează că reacţiile de scindare şi dehidrogenare sunt endoterme. Un proces se produce spontan dacă entalpia liberă a acestuia ΔG este negativă. În cazul acestor reacţii, ΔG este posibilă la temperatura obişnuită (reacţiilenu se produc spontan, în schimb la temperaturi ridicate ΔG devine negativă şi reacţiile devin posibile. Piroliza se poate desfăşura şi în condiţii de echilibru.

La temperaturi joase, hidrocarburile şi în special alcanii nu se pot transforma în alchene şi aromatice.

Alchenele şi aromaticele sunt mai stabile decât alcanii la temperaturi ridicate.

Din punct de vedere *cinetic*, reacţiile de piroliză sunt omogene în fază gazoasă, necatalitice, cu creştere de volum.

9.2.1 Tehnologia obținerii acetilenei și a negrului de fum

Acetilena se obține prin piroliza hidrocarburilor în general şi a metanului în special, după reacţiile:

$$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons n/2C_2H_2 + (n/2+2)H_2 \qquad (9.1)$$

$$CH_4 \rightleftharpoons 1/2C_2H_2 + 3/2H_2 \qquad (9.2)$$

Analiza termodinamică a procesului de piroliză a stabilit că domeniul optim de temperatură pentru formarea acetilenei este peste 1400°C. Valoarea constantei de echilibru la 1400°C și 1 atm. pentru reacția $CH_4 \rightarrow 1/2\ C_2H_2 + 3/2\ H_2$ arată că este posibilă o transformare a metanului în acetilenă în proporție de 84%, iar la 1600°C și 1 atm., de 96,5%. La aceste temperaturi, at$t stabilitatea metanului c$t și stabilitatea acetilenei sunt mici, ele pot fi descompuse total în elemente, dacă timpul permite atingerea echilibrului:

$$CH_4 \rightleftharpoons C + 2\ H_2 \qquad (9.3)$$

$$C_2H_2 \rightleftharpoons 2\ C + H_2 \qquad (9.4)$$

Prin urmare, produsele finale ale pirolizei metanului vor fi carbonul și hidrogenul, dacă nu se ia în considerare timpul de reacție. Timpul trebuie menținut sub $1 \cdot 10^{-3}$ s pentru ca formarea acetilenei să fie posibilă în domeniul 1400–1600 °C. Nu se recomandă temperaturi mai ridicate de 1700°C, deoarece raportul vitezei de formare la viteza de descompunere se inversează.

Industrial trebuie realizată o încălzire rapidă a metanului sau, după caz, a celorlalte hidrocarburi p$nă la 1400–1600°C, urmată imediat de o răcire rapidă. Pentru răcire se injectează în masa de reacție apă sau hidrocarburi lichide. Cu toate acestea, descompunerea în elemente nu poate fi evitată în totalitate în niciunul din procedeele tehnologice cunoscute.

Formarea acetilenei este puternic endotermă, fiind necesar un aport exterior de energie. După modul de furnizare a energiei, se deosebesc:

- procedee termice, prin mărirea căldurii fizice a reactanților;
- procedee autoterme, prin combustie parțială a materiei prime.

Procedeul în arc electric este un procedeu termic bazat pe încălzirea rapidă a metanului la căldura unui arc electric. Descărcarea electrică se produce între doi electrozi, unul superior şi celălalt fiind chiar pereţii interiori ai camerei de reacţie, prin amorsarea cu ajutorul unui arc electric cu un electrod auxiliar. Se obţine o încălzire uniformă trecând metanul sub formă de vârtej în jurul arcului electric. Această mişcare este imprimată fluxului de metan de către paletele unui ventilator.

La ieşirea din zona de piroliză gazele se răcesc prin stropire directă cu un jet de apă, de la cca. 1500°C la 150°C, asigurând astfel un timp de transformare sub $1 \cdot 10^{-3}$s.

Reactorul se alimentează printr-un ştuţul aflat lateral, deasupra camerei de reacţie, iar masa de reacţie, respectiv acetilena brută, se evacuează prin ştuţul compensatorului de dilataţie, aflat la baza camerei de reacţie.

Integritatea reactorului în funcţionare este asigurată prin răcirea camerei de reacţie cu apă, din mantaua dispusă concentric cu camera de reacţie şi prin răcirea electrodului superior cu apă dintr-un sistem de răcire dispus în jurul electrodului.

Conversia utilă este de 40 – 50%, iar concentraţia acetilenei în gazele pirolizate este de 11 – 12%. Secundar se obţine negru de fum în proporţie de 10% în raport cu masa acetilenei.

O variantă recentă a procedeului în arc electric este *procedeul plasmochimic,* în care metanul sau hidrocarburile superioare preiau căldura de la un gaz (H_2 sau N_2) încălzit la temperaturi foarte înalte printr-o descărcare electrică într-un câmp de înaltă frecvenţă. Temperatura în zona de piroliză se stabileşte în funcţie de raportul plasmă / hidrocarbură.

Procedeul autoterm este procedeul prin care căldura se obţine prin arderea unei părţi din metan până la mono- şi dioxid de carbon după reacţia:

$$6CH_4 + 4O_2 \rightarrow C_2H_2 + 8H_2 + 3CO + CO_2 + H_2O \qquad (9.5)$$

cu respectarea raportului $CH_4 : O_2$ din această reacţie, adică 40% O_2 , sub limita de explozie. Astfel atingerea temperaturii de 1500°C este posibilă numai prin arderea parţială a metanului cu oxigen. Realizarea unui bilanţ energetic bun cere ca oxigenul şi metanul să fie preîncălzite (400 – 600°C).

Viteza gazelor în canalele blocului de distribuţie a reactorului va fi mai mare ca viteza de propagare în sens invers a flăcării, condiţie necesară pentru asigurarea integrităţii aparatului, prin evitarea exploziilor în camera de amestecare a metanului cu oxigenul şi în difuzorul aşezat deasupra arzătoarelor unde se produce arderea amestecului.

Răcirea masei de reacţie se face prin stropire cu apă, imediat sub nivelul arzătoarelor.

O variantă modernizată a procesului autoterm este *procedeul cu flacără imersată***,** la care răcirea se face prin stropire cu hidrocarburi lichide grele, preluate dintr-o baie dispusă în partea inferioară a camerei de reacţie.

În acest caz, alături de *acetilenă* se formează cantităţi însemnate de *etenă* şi *gaz de sinteză*, a căror valorificare are urmări pozitive asupra economicităţii întregului proces.

Produsul brut obţinut prin piroliza metanului se prelucrează cu scopul de a obţine acetilenă pură, de puritate 98%, impusă de condiţiile tehnice ale diverselor procese de valorificare, figura 9.1

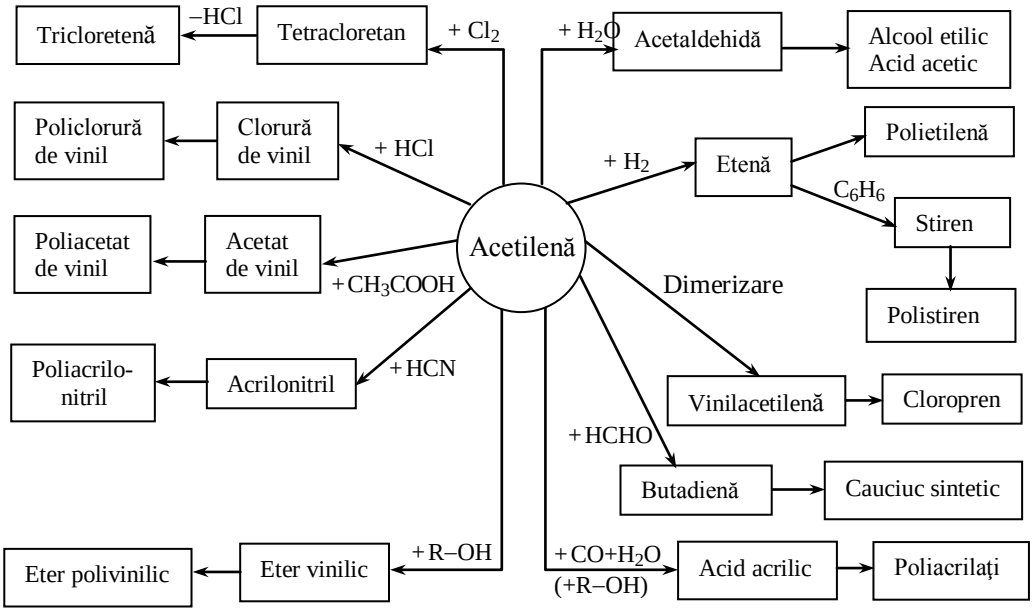


Fig. 9.1 Domenii de utilizare a acetilenei

Prelucrarea acetilenei brute se face în două etape:

– în prima etapă se elimină negrul de fum şi fracţia lichidă (hidrocarburile aromatice şi acetilene superioare);

– în a doua etapă se face concentrarea şi purificarea acetilenei prin dizolvare selectivă în solvenţi cum sunt: apă, acetonă, amoniac lichid, dimetilformamidă etc.

Negrul de fum este denumită masa de particule din carbon de diametrul între $10^{-5} – 10^{-6}$ cm, care se obţine prin descompunerea termică a hidrocarburilor şi în general a substanţelor organice, ca de exemplu gazul metan, hidrocarburile superioare, reziduurile petroliere, uleiul antracenic şi unele gudroane sau răşini de conifere. Există, în prezent, tendinţa de a limita utilizarea gazului metan datorită randamentului redus de recuperare a elementelor (C şi H_2) în masa negrului de

fum. Astfel, la un conţinut de cca 470 g carbon/m^3N CH_4 se obţine 20 – 50 g negru de fum, ceea ce reprezintă un randament de 5 – 10%, concomitent cu un randament nul de recuperare a hidrogenului.

O condiţie de calitate pentru materia primă este lipsa de sulf, care acţionează negativ asupra calităţii produsului şi produce coroziuni la utilaje.

Caracteristicile negrului de fum sunt legate de natura şi calitatea materiilor prime, dar şi de tipul procesului tehnologic. Se cunosc mai multe procedee tehnologice, din care amintim:

- procedeul canalelor;
- procedeul cu tambur rotativ;
- procedeul furnalelor.

Oricare ar fi procedeul tehnologic, negrul de fum se formează prin următoarele tipuri de reacţii:

– directe, disocieri termice ale metanului sau ale hidrocarburilor superioare:

$$CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2 \qquad (9.6)$$

$$C_mH_n \rightarrow mC + n/2\ H_2 \qquad (9.7)$$

– indirecte, disocieri termice ale intermediarilor formaţi prin reacţiile secundare:

$$C_2H_6 \rightarrow 2\ C + 3\ H_2 \qquad (9.8)$$

$$C_2H_4 \rightarrow 2\ C + 2\ H_2 \qquad (9.9)$$

$$C_2H_2 \rightarrow 2\ C + H_2 \qquad (9.10)$$

$$C_6H_6 \rightarrow 6\ C + 3\ H_2 \qquad (9.11)$$

Energia termică necesară reacţiilor endoterme (9.6), (9.7), şi (9.8) şi încălzirii materiei prime se obţine arzând o parte din metan, o parte din hidrocarburile superioare şi o parte din hidrogenul produs secundar, chiar în masa de reacţie:

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O \qquad (9.12)$$

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O \qquad (9.13)$$

Alimentând separat cu hidrocarburi, metan şi aer aparatul de reacţie, fluxurile de reactanţi sunt organizate în aşa fel încât în zona periferică, în prezenţa oxigenului, se vor produce arderile, iar în zona centrală piroliza.

Procedeul mai larg utilizat este *procedeul furnalelor lungi*. Procedeul are două variante, una cu metan şi alta cu amestec de metan şi hidrocarburi lichide. Varianta cu metan nu reprezintă o importanţă deosebită, ea nu conduce la îmbunătăţirea randamentului în raport cu procedeele mai vechi.

O caracteristică a instalaţiei necesare este utilizarea a două reactoare, unul primar, de piroliză şi altul secundar, de activare, montate orizontal unul după altul. Ambele reactoare au o formă cilindrică şi sunt căptuşite interior cu materiale refractare.

Hidrocarburile lichide sunt aspirate cu o pompă pentru a fi alimentate axial în reactorul de piroliză. Alimentarea se face la presiunea de 10–12 atm, printr-un injector care asigură o dispersare fină.

Gazul metan, la 0,02–0,5 atm se aduce tot axial în reactorul de piroliză.

Aerul aspirat şi apoi refulat de un ventilator intră tangenţial în reactorul de piroliză, la nivelul arzătorului de gaz metan. Cantitatea de aer este numai 50– 60% din cantitatea stoechiometrică; astfel, numai o parte din metan şi din hidrocarburile lichide vor fi arse. Temperatura în reactorul de piroliză variază între 1200–1300°C.

Din reactorul de piroliză masa de reacţie pătrunde într-un reactor de activare. Menţinerea particulelor de negru de fum timp mai îndelungat, la temperatură ridicată, favorizează reacţiile de suprafaţă cu dioxidul de carbon şi cu vaporii de apă. Particulele de negru de fum, activate superficial în acest fel, vor avea o reactivitate mărită faţă de macromoleculele de elastomeri. Lungimea de 30–40 m a reactorului de activare asigură timpul necesar activării superficiale.

Masa de reacţie se răceşte în continuare într-un răcitor până la 180–200°C, prin stropire directă cu apă, după care trece la un filtru electrostatic. Negrul de fum se acumulează într-un colector, iar gazele reziduale se trimit la faclă. După compactizare şi granulare, negrul de fum se depozitează şi se ambalează în vederea expedierii la consumator.

Negrul de fum *se utilizează* în industria anvelopelor, industria prelucrării maselor plastice şi vopselelor, ca pigment în vopsele negre şi cerneluri tipografice, pentru hârtia de copiat şi creioane, material de umplutură şi de culoare în răşinile sintetice, material pentru confecţionarea de electrozi, rezistenţe electrice, perii colectoare etc.

Direcţiile de utilizare sunt legate de următoarele *proprietăţi*: gradul de dispersie şi suprafaţa specifică, densitatea şi volumul specific aparent, pH-ul extractului apos, indicele de culoare etc.

Utilizarea în industria cauciucului este determinată de proprietăţile amestecului de negru de fum şi cauciuc, cum ar fi: rezistenţa la rupere, modulul de alungire, alungirea relativă şi remanentă.

9.3 Halogenarea

Halogenarea este procedeul de introducere în molecula substanţelor organice a unuia sau a mai multor atomi de halogen. În funcţie de *natura halogenului* procesul se numeşte fluorurare, clorurare, bromurare sau iodurare.

Halogenarea se produce prin următoarele:

• direct prin *substituţie* sau prin *adiţie*; înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen dintr-un substrat alifatic sau aromatic prin acţiunea directă a halogenului elementar, respectiv fixarea halogenului la un substrat nesaturat sau aromatic:

$$R - H + X_2 \rightarrow R - X + HX$$

$$>C=C< \; + X_2 \longrightarrow \; >\overset{X}{\underset{|}{C}}-\overset{X}{\underset{|}{C}}< \qquad (9.14)$$

• *hidrohalogenare*, adiţia unui hidracid la alchene sau alchine

$$>C=C< \; + HX \longrightarrow \; >\overset{X}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\underset{|}{C}}< \qquad (9.15)$$

Se aplică *regula lui Markovnikov* pentru alchene şi alchine cu catenă mai lungă.

• *dehidrohalogenarea* este inversa reacţiei de hidrohalogenare; se transformă substanţele polihalogenate în substanţe cu mai puţini halogeni şi uneori cu un caracter nesaturat:

$$ClH_2C{-}CH_2Cl \rightarrow H_2C = CHCl \qquad (9.16)$$

$$C_6H_6Cl_6 \rightarrow C_6H_3Cl_3 + 3\,HCl \qquad (9.17)$$

• *halogenare oxidativă* (oxihalogenare), când acţionează un hidracid în prezenţa oxigenului asupra unui substrat organic rezistent la oxidare (etenă, benzen):

$$R{-}H + HCl + ½\,O_2 \rightarrow R{-}Cl + H_2O \qquad (9.18)$$

$$H_2C = CH_2 + HCl + ½\,O_2 \rightarrow H_2C{=}CHCl + H_2O \qquad (9.19)$$

• *halogenări diverse*, substituire la grupe funcţionale cu halogenul provenit de la reactivi, care cedează cu uşurinţă halogenul sau substituirea unor halogeni cu alţi halogeni:

$$R{-}COOH + SOCl_2 \rightarrow R{-}COCl_2 + SO_2 + HCl \qquad (9.20)$$

$$R{-}Cl + HF \rightarrow R{-}F + HCl \qquad (9.21)$$

Ca agenţi de halogenare sunt utilizaţi halogeni elementari în special clorul, acidul clorhidric şi acidul fluorhidric.

Sunt semnalaţi şi alţi agenţi de halogenare, folosiţi mai ales în sinteza fină, ca de exemplu: oxiacizii halogenurilor şi sărurile lor NaClO, $Ca(ClO)_2$, NaBrO, $NaBrO_3$ etc.; halogenuri ale sulfului SCl_2, SF_4 etc.; halogenuri, în special fluoruri,

ale unor metale polivalente SbF_3, CoF_3, FeF_3, PbF_4, SnF_4, SbF_5 etc.; substanţe diverse: clorura de sulfuril SO_2Cl_2, clorura de tionil $SOCl_2$, fosgenul $COCl_2$.

Caracteristicile *termodinamice* ale proceselor de halogenare depind de tipul reacţiei şi de natura agentului de halogenare.

În reacţiile de halogenare directă nu se modifică numărul de moli, variaţia de entropie are valori mici, atunci variaţia entalpiei libere depinde numai de termenul entalpic. Astfel entalpia liberă va avea valori negative într-un domeniu larg de temperatură, echilibrul fiind total deplasat spre produşi.

Din punct de vedere *cinetic* cele mai multe studii se referă la reacţiile halogenării prin substituţie. Viteza acestor reacţii se modifică după natura halogenului şi a substratului şi *scade* în ordinea F, Cl, Br, I, iar în grupa alcanilor normali creşte cu masa moleculară şi respectiv de la atomul de carbon primar spre cel terţiar. La alcani substituţia decurge mai rapid decât la alchene şi alchine.

În cazul adiţiei de halogenuri la alchene, viteza reacţiei *scade* în ordinea I, Br, Cl, F, adică în sens invers celei de substituţie.

Sunt utilizaţi drept catalizatori: floruri (CoF_3, SbF_3) pentru florurare, cloruri ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $CuCl_2$) pentru clorurare, bromuri ($AlBr_3$) pentru bromurare, sau adăugări reciproce de halogeni (ex.: iod sau brom la clorurare, iod la bromurare).

Reacţiile de halogenare prin *substituţie la alcani*, cicloalcani, alchene, alchine, hidrocarburi alchil-aromatice se desfăşoară printr-un *mecanism radicalic înlănţuit* în trei etape (iniţiere, propagare, întrerupere):

– *iniţierea,* prin scindare homolitică a moleculei de halogen X_2 (fluorul şi clorul), care se face termic, fotochimic sau cu promotori:

$$X_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{X} \qquad (9.22)$$

Iniţierea este o etapă endotermă, care astfel explică necesitatea declanşării procesului. Energia pentru activarea iniţierii este corelată cu energia legăturilor de halogen-halogen.

– *propagarea*, decurge cu regenerarea particulelor active (atomi de hidrogen sau radicali organici) care se produc cu consum foarte redus de energie:

$$RH + \dot{X} \rightarrow \dot{R} + HX \qquad (9.23)$$

$$\dot{R} + X_2 \rightarrow RX + \dot{X} \qquad (9.24)$$

Deoarece energiile de activare ale etapei de propagare şi la treptele următoare de halogenare sunt mici, procesele care decurg după acest mecanism au o selectivitate mică.

– *întreruperea*:

$$\dot{X} + \dot{X} \rightarrow X_2 \qquad (9.25)$$

$$\dot{R} + \dot{R} \rightarrow R - R \qquad (9.26)$$

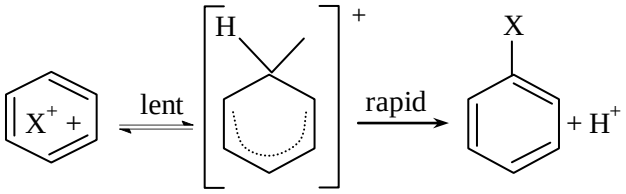
$$\dot{R} + \dot{X} \rightarrow R - X \qquad (9.27)$$

Reacţiile de *substituţie la nucleul aromatic* se desfăşoară printr-un *mecanism electrofil.* Reactantul electrofil X^+ (Cl^+, Br^+) se obţine prin ruperea heterolitică a moleculei de halogen în prezenţa catalizatorilor donor-acceptor de electroni (acizi Lewis), cum ar fi halogenuri ale metalelor trivalente ($AlCl_3$, $FeBr_3$). Catalizatorul complexează şi polarizează halogenul, transformându-l în agent electrofil mai activ:

$$X_2 + AlX_3 \rightleftharpoons X^+AlX_4^- \qquad (9.28)$$

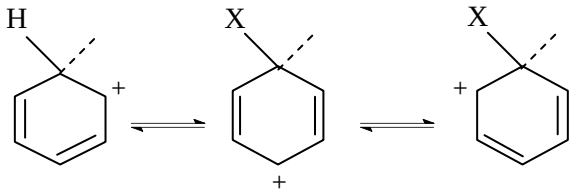
În continuare, reactantul electrofil X^+ atacă nucleul aromatic formând un complex sigma care se stabilizează rapid prin eliminarea unui proton.

Atomul de carbon de care se realizează substituţia trece de la starea hibridizată sp^2 la sp^3, dobândind simetrie tetraedrică. Cei doi substituenţi H şi X^+ sunt situaţi într-un plan perpendicular pe planul inelului (Ingold 1941, Wheland 1942).



(9.29)

La formarea legăturilor X – Ar (nucleu aromatic), doi din cei şase electroni π ai nucleului aromatic se localizează la un atom de C. Prin aceasta sextetul aromatic este desfiinţat, iar cei 4 electroni π rămaşi se repartizează între cinci atomi de C , formând un cation pentadienic (comparabil cu un cation alilic). Acesta poate fi formulat în modul arătat mai sus, sau prin structurile limită:



(9.30)

Mecanismul se închide prin acţiunea protonului asupra anionului complex, care regenerează catalizatorul şi se eliberează hidracidul:

$$[AlX_4ţ^- + H^+ \rightarrow AlX_3 + HX \qquad (9.31)$$

Reacţiile de halogenare prin *adiţie la alchene* şi alchine cu halogen sau hidracid în solvenţi polari se desfăşoară prin *mecanism electrofil***,** heterolitic, în două etape cu formare intermediară a unui carbocation:

– Polarizarea halogenului: $X:X \xrightarrow{\text{solvent}} X^{\delta+} - - X^{\delta-}$ (9.32)

– Atacul electrofil : $>C=C< + X^{+} \rightarrow >C^{+}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X$ (9.33)

– Atacul nucleofil : $>C^{+}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X + :X^{-} \rightarrow X-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-X$ (9.34)

Dacă substratul este o alchenă nesimetrică, sub acţiunea efectului inductiv al substituenţilor, dubla legătură se va polariza:

$$R \rightarrow CH = CH_2 \rightarrow R - \overset{+}{C}H - \overset{-}{C}H_2 \qquad (9.35)$$

Dacă pe acest substrat se adiţionează un reactiv neomogen de tip HX, protonul va ataca electrofil substratul la nivelul carbonului negativ. Carbocationul format va ataca apoi anionul X^{-} cu formarea produsului halogenat.

Acest aspect explică *regula lui Markovnikov*, după care halogenul se adiţionează la carbonul mai sărac în hidrogen.

9.3.1 Tehnologia obţinerii derivaţilor cloruraţi ai metanului

Derivaţii cloruraţi ai metanului: clorura de metil (solvent şi intermediar în fabricarea siliconilor), clorura de metilen (solvent pentru acetaţii de celuloză), cloroformul şi tetraclorura de carbon (solvenţi şi intermediari pentru obţinerea derivaţilor floruraţi sau cloro-floruraţi) se obţin prin clorurarea directă a metanului:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \qquad (9.36)$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl \qquad (9.37)$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl \qquad (9.38)$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl \qquad (9.39)$$

Alături de aceştia, în funcţie de condiţii, rezultă produşi ai reacţiilor secundare de clorurare distructivă:

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow C + 4\,HCl \qquad (9.40)$$

sau derivaţi cloruraţi ai omologilor superiori ai metanului:

$$2\,CHCl_3 \rightarrow Cl_2CH{-}CHCl_2 + Cl_2 \qquad (9.41)$$

$$2\ CCl_4 \rightarrow Cl_2C = CCl_2 + 2\ Cl_2 \qquad (9.42)$$

O problemă tehnologică fundamentală este direcţionarea procesului pentru obţinerea cu selectivitate ridicată a unui anumit produs de clorurare directă. S-a constatat că distribuţia produşilor în masa de reacţie este în mare măsură dependentă de raportul reactanţilor CH_4/Cl_2 şi de temperatură (vezi tabelul 9.1). Efectul catalizatorilor nu este sensibil.

Pentru obţinerea clorurii de metil şi a diclormetanului se va lucra în exces de metan, iar pentru cloroform şi tetraclorură de carbon în exces de clor.

Clorurarea termică în fază de vapori a metanului este una din căile utilizate pentru obţinerea industrială a celor patru derivaţi cloruraţi ai metanului.

Tabelul 9.1 *Distribuţia produşilor în masa de reacţie funcţie de raportul CH_4/Cl_2 , la 440℃*

Temperatura [^oCț	Raportul CH_4/Cl_2	Compoziţia masei de reacţie [% molareț			
		CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CC_4
440	2 : 1	62	30	7	1
440	1 : 1	37	41	19	3
440	1 : 3	3	15	53	51
440	1 : 4	–	–	4	96

Reacţia se conduce la 370 – 440°C cu transformarea aproape totală a clorului, după procedeul Hoechst, schema din figura 1.5. Metanul în exces se recirculă. Iniţierea reacţiei este termică.

Dacă se urmăreşte obţinerea omologilor superiori, se recirculă clorurile de metil şi de metilen, sau se face o clorurare în mai multe trepte,

După dozarea reactanţilor şi a gazului metan de recirculare, amestecul alimentează în flux continuu reactorul. După separare într-un separator se depune negrul de fum . Acidul clorhidric, produs secundar, este separat sub formă de soluţie 27 – 30% prin absorbţia în apă şi prin spălare cu NaOH.

Răcirea avansată la –50°C într-un condensator, separă produsele clorurate de metanul nereacţionat care se va recircula. Condensul alcătuit din produsele clorurate este distilat succesiv în coloane de distilare. Primele două coloane lucrează la presiuni ridicate separând $CHCl_3$ şi CCl_4. Randamentul raportat la clor este de 50%. Dacă se face oxiclorurare la 400 – 500°C pe $CuCl_2$ cu raport Cl_2/CH_4/aer = 6/25/31, randamentul este de 93 – 95% şi nu se mai obţine HCl.

9.3.2 Tehnologia obţinerii clorurii de vinil

Un produs de o importanţă deosebită este clorura de vinil, un monomer de bază pentru industria chimică. Clorura de vinil se obţine din acetilenă prin piroliza termooxidativă sau prin dehidroclorurarea dicloretanului conform reacţiilor:

$$HC \equiv CH + HCl \xrightarrow[140-250°C]{HgCl_2} H_2C = CHCl \qquad (9.43)$$

$$ClH_2C - CH_2Cl \xrightarrow[480-500°C]{C(activ)} H_2C = CHCl + HCl \qquad (9.44)$$

Dehidroclorurarea, denumită şi piroliză sau cracare termică a dicloretanului este un proces continuu cu randamente bune, având următoarele etape:

– preîncălzirea dicloretanului;
– dehidroclorurarea (piroliza sau cracarea);
– condensarea produsului brut prin stropire cu masă de reacţie rece;
– separarea acidului clorhidric;
– separarea dicloretanului netransformat;
– purificarea, uscarea şi stabilizarea clorurii de vinil.

Dicloretanul, din producţia curentă şi din recirculare, alimentează în flux continuu instalaţia. Intrarea se face în zona de preîncălzire a cuptorului vertical de piroliză. Aici se produce preîncălzirea şi vaporizarea. Dehidroclorurarea are loc în serpentinele amplasate în zona de ardere a cuptorului de piroliză. Transformarea dicloretanului în clorură de vinil se face la 520°C şi la 30 atm. Căldura necesară reacţiei endoterme şi încălzirii reactanţilor la 520°C se obţine prin combustia metanului în nişte arzătoare amplasate lateral pe cuptorul de piroliză.

Cea mai probabilă reacţie secundară este descompunerea totală a dicloretanului în carbon, hidrogen şi acid clorhidric.

$$ClH_2C - CH_2Cl \rightarrow 2\,C + H_2 + 2\,HCl \qquad (9.45)$$

Se asigură o selectivitate bună prin limitarea conversiei la maximum 52%. Timpul de staţionare are în acest caz un rol hotărâtor.

Masa de reacţie alimentează în continuare un condensator în care răcirea necesară se obţine prin stropire cu masă de reacţie rece, răcită într-un răcitor şi care este recirculată cu o pompă. Faza de vapori este răcită în continuare într-un condensator din care se recuperează faza lichidă. Necondensabilul este acidul clorhidric, care se trimite la instalaţia de oxiclorurare.

Masa de reacţie lichidă se purifică într-o coloană de distilare sub presiune de urmele de acid. În continuare, într-o coloană se separă pe la partea superioară clorura de vinil brută, iar la "blazul" coloanei dicloretanul netransformat, care se recirculă în alimentarea cuptorului de piroliză.

Clorura de vinil este apoi rectificată şi uscată până la o puritate de 99,8% şi randament 95-96%.

9.3.3 Tehnologia clorurării hidrocarburilor aromatice

Industrializarea metodei de clorurare a hidrocarburilor aromatice conduce la obţinerea de intermediari pentru coloranţi, medicamente şi cosmetice etc., sau chiar antidăunători.

Clorurarea se face în fază lichidă, în prezenţă de catalizatori electrofili pentru substituţia în nucleu şi în fază gazoasă pentru substituţia la catenă laterală sau adiţia la nucleu.

9.3.3.1 Sinteza D.D.T.-ului

Cunoscut şi sub denumirea comercială "Detoxan", D.D.T.-ul sau p,p'- diclorfenil-tricloretanul este un antidăunător corespunzător formulei:

$$\begin{matrix} ClC_6H_4 \\ \\ ClC_6H_4 \end{matrix} \!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\!\!\!\!\diagdown\; CH{-}CCl_3 \qquad (9.46)$$

În principiu D.D.T.-ul se obţine prin condensarea monoclorbenzenului cu cloralul, $CCl_3{-}CHO$, produsul final al unor succesiuni de reacţii de clorurare directă a etanolului, care se reprezintă global prin ecuaţia:

$$CH_3{-}\,CH_2OH + 4\,Cl_2 \rightarrow CCl_3 - CHO + 5\,HCl \qquad (9.47)$$

Fazele procesului tehnologic sunt:

– condensarea reactanţilor

$$CCl_3{-}CHO + 2\,C_6H_5Cl \xrightarrow[30-40^{\circ}C]{H_2SO_4(98\%)} (ClC_6H_4)_2CH{-}CCl_3 + H_2O \qquad (9.48)$$

ca produs secundar rezultând în proporţie mare acidul p-clorbenzensulfonic ($Cl{-}C_6H_4{-}SO_3H$);

– neutralizarea, cu soluţie de Na_2CO_3;

– distilarea în vid a excesului de monoclorbenzen;

– cristalizarea şi recristalizarea din etanol.

Din cauza tendinţei sale de a se acumula în lanţul trofic, folosirea DDT-ului în agricultură este interzisă în majoritatea ţărilor.

9.3.3.2 Sinteza hexaclorciclohexanului H.C.C.

În prezent hexaclorciclohexanul, $C_6H_6Cl_6$, un antidăunător, se obţine aproape în exclusivitate prin clorurarea fotochimică a benzenului în fază lichidă :

$$C_6H_6 + 3\ Cl_2 \xrightarrow[\text{max. } 50°C]{h\nu} C_6H_6Cl_6 \qquad (9.49)$$

Produsul obţinut este un amestec de nouă stereoizomeri (α, β, γ, δ, ...) dintre care numai izomerul gama (10–13%) este biologic activ.

Fazele procesului sunt:

– clorurarea fotochimică a benzenului;

– neutralizarea, cu soluţie de 10% Na_2CO_3;

– distilarea la presiune normală a excesului de benzen;

– precipitarea parţială a izomerilor inactivi, prin răcire;

– separarea izomerilor inactivi, prin centrifugare;

– antrenarea cu aburi a restului de benzen;

– cristalizarea hexaclorciclohexanului tehnic, cu 30–33% izomer activ;

Pentru utilizări speciale, se face o recristalizare, dizolvând selectiv produsul tehnic în CH_3OH sau $CHCl_3$, rezultând un concentrat cu 60–90% izomer activ. Concentratul uscat este denumit " Lindan".

9.4 Nitrarea

Nitrarea este unul din cele mai vechi procese folosite în industria chimică organică, utilizându-se pe scară industrială de peste 100 de ani. Printre aplicaţiile procesului de nitrare se aminteşte fabricarea intermediarilor la fabricarea coloranţilor, fabricarea explozivilor şi a izocianaţilor. În multe cazuri, compusul nitrat este un intermediar în obţinerea compusului aminic.

Nitrarea este reacţia de introducere a uneia sau a mai multor grupe nitro ($-NO_2$) într-o moleculă. Grupa funcţională nitro poate fi legată la atomul de carbon pentru a forma compuşi nitroaromatici sau nitroalifatici. Grupa nitro poate fi legată de un oxigen pentru a forma un nitrat ($-O-NO_2$) sau legată de un atom de azot, formând o nitroamină ($=N-NO_2$).

În procesul de nitrare, grupa nitro poate înlocui un număr de atomi monovalenţi sau de grupe de atomi. În continuare se va face referire numai la reacţiile în care grupa nitro înlocuieşte un atom de hidrogen, deoarece sunt cele mai importante reacţii din punct de vedere tehnologic.

Ca agent electrofil de nitrare intervine ionul de nitroniu $-NO_2^+$. Acesta este prezent în cantitate redusă în acidul azotic concentrat, ca urmare a următorului echilibru:

$$2\ HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^- \quad (9.50)$$

$$H_2NO_3^+ \rightleftharpoons NO_2^+ + H_2O \quad (9.51)$$

$$2\ HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O \quad (9.52)$$

sau

$$3\ NHO_3 \rightarrow NO_2^+ + 2\ NO_3^- + H_3O^+ \quad (9.53)$$

Circa 3% din acidul azotic pur este ionizat la ioni nitroniu. Cu cât este mai diluat acidul azotic , cu atât mai joasă va fi concentraţia ionului de nitroniu.

În prezenţa altor acizi puternici creşte mult ionizarea la ion de nitroniu şi, astfel, acidul azotic în acid sulfuric de concentraţie 94% sau mai mare este ionizat în întregime la ion de nitroniu:

$$HNO_3 + 2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + 2\ HSO_4^- + H_2O \quad (9.54)$$

Majoritatea procedeelor industriale de nitrare se realizează cu un amestec de acizi azotic şi sulfuric, numit *amestec nitrant*. Compoziţia amestecului nitrant este aleasă în funcţie de substratul supus nitrării.

Mecanismul *nitrării hidrocarburilor aromatice* este cel al *substituţiei electrofile* (vezi capitolul halogenare 9.3, unde $X^+ = NO_2^+$).

Introducerea grupei nitro în molecula benzenului dezactivează substratul împotriva altor atacuri. Astfel, s-a demonstrat că în aceleaşi condiţii, nitrobenzenul este nitrat de o mie de ori mai încet decât benzenul. În consecinţă, este mult mai uşor de a controla gradul de substituţie atins în nitrare, prin reglarea temperaturii de reacţie şi prin compoziţia şi cantitatea amestecului nitrant folosit.

Produsele formate în multe procese de nitrare sunt capabile să se descompună cu explozie şi, din acest motiv, trebuie să se acorde o atenţie deosebită proiectării procesului, astfel ca posibilităţile de a se creea condiţii de explozie să fie eliminate. Nitrările decurg în condiţiile cele mai blânde, din punctul de vedere al temperaturii, al concentraţiei amestecului nitrant, reacţia decurgând însă cu o viteză acceptabilă.

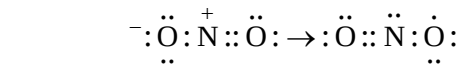
Nitrarea *hidrocarburilor alifatice* se face în fază de vapori la 350–450°C cu acid azotic de 70% sau dioxid de azot iar mecanismele sunt de tip *radicalic* (homolitic). Reacţia principală este înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe nitro. Reacţiile sunt, în general, încete, datorită solubilităţii scăzute a hidrocarburii în mediul de nitrare, după cum urmează:

$$HNO_3 \rightarrow HO\bullet + \bullet NO_2 \quad (9.55)$$

$$CH_3 - CH_3 + HO\bullet \rightarrow CH_3 - CH_2\bullet + H_2O \quad (9.56)$$

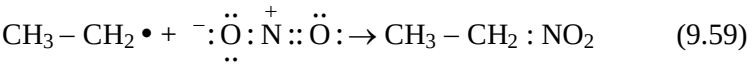
$$CH_3 - CH_3 + \bullet NO_2 \rightarrow CH_3 - CH_2\bullet + HNO_2 \quad (9.57)$$

Respectiv, radicalul liber $\bullet NO_2$ se poate prezenta astfel:

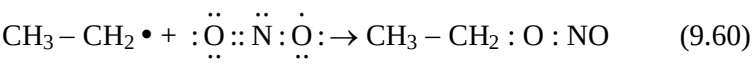


(9.58)

deci, se poate obţine nitroetanul, respectiv eterul:



(9.59)



(9.60)

Din punct de vedere *termodinamic*, reacţia de nitrare este puternic exotermă. Ca atare, reacţia trebuie să fie controlată printr-o răcire sistematică şi eliminarea căldurii rezultate.

În reacţia de nitrare a hidrocarburilor, pe lângă căldura de reacţie, trebuie să se ia în considerare şi căldura de diluţie a acizilor, datorită apei care rezultă din reacţie şi care depinde de compoziţia amestecului nitrant, respectiv de raportul $HNO_3 : H_2SO_4 : H_2O$.

Din punct de vedere *cinetic*, diversitatea condiţiilor de lucru aplicate şi diversitatea structurilor supuse nitrării, face dificilă sistematizarea rezultatelor.

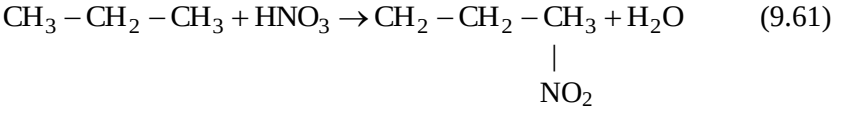
Viteza substituţiei cu grupele nitro a atomilor de hidrogen la 300°C, variază în ordinea:

Viteza la carbonul primar < carbon secundar < carbon terţiar.

Aceste diferenţe de viteză tind să dispară la temperaturi peste 400–500°C.

9.4.1 Tehnologia obținerii derivaților nitropropanici

Prin nitrarea propanului se obţin următorii derivaţi: 1-nitropropan şi 2-ni-tropropanului, nitroetan şi nitrometan, iar reacţia principală este:



(9.61)

Nitroderivaţii rezultaţi sunt utilizaţi pentru prepararea compuşilor dihalo-genaţi, a acizilor nitrolici, a aminelor primare, a nitrozoderivaţilor, a sărurilor de sodiu etc.

În instalaţia de nitrare, propanul lichefiat este evaporat şi preîncălzit la temperatura de 450°C într-un preîncălzitor, un cuptor tubular, şi este apoi introdus pe la partea inferioară a unui reactor, confecţionat din oţel inoxidabil şi căptuşit cu plăci din silice, de formă cilindrică. La partea superioară a reactorului se pulveri-

zează acid azotic de 75% la diferite nivele ale reactorului. În reactor se menţine temperatura de 400°C şi presiunea de 1–7 atm. Raportul dintre propan şi acidul azotic este de 5 : 1.

Produsele de reacţie care ies pe la partea superioară a reactorului sunt formate din nitroderivaţi, propan, oxizi de azot, aldehide şi cetone. Cu ajutorul unui răcitor se face condensarea nitroderivaţilor, care sunt apoi colectaţi într-un separator.

Condensatul din separator este separat în două straturi. Stratul inferior, format din HNO_3 diluat, este recirculat cu o pompă în reactor, amestecându-se în prealabil cu acid azotic concentrat, pentru a forma o soluţie de acid azotic cu o concentraţie de 75%. Stratul superior, format din derivaţi nitrici, este condus într-o coloană de fracţionare.

Pe la partea superioară a coloanei distilă nitrometanul care condensează apoi într-un răcitor, de unde o parte este depozitată într-un rezervor, iar altă parte este recirculată în coloană. Gazele necondensate sunt evacuate din instalaţie.

Lichidul de la baza coloanei de fracționare este transportat cu o pompă într-o altă coloană de distilare pentru separarea nitroetanului şi a 2-nitropropanului, care distilă ca produse de vârf. În cazul în care se doreşte separarea şi a celorlalte produse, amestecul nedistilat de la blazul acestei coloane este adus cu o pompă într-o altă coloană de fracționare, în care se separă 1-nitropropanul de produsele grele. Reziduurile sunt evacuate din coloană, iar 1-nitropropanul este colectat într-un rezervor. Randamentul este de 80%. Gazele reziduale sunt oxidate ^n faza finală ^ntr-o coloană de oxidare pentru recuperarea acidului azotic.

9.5 Sulfonarea

Sulfonarea reprezintă procesul unitar de introducere în molecula unui substrat organic, cu precădere în seria aromatică, a uneia sau a mai multor grupări sulfonice ($-SO_3H$), din care rezultă acizi sulfonici ($R-SO_3H$).

Prin sulfonare se obţin unele produse din categoria substanţelor tensioactive şi a schimbătorilor de ioni (cationiţi).

Grupările sulfonice aromatice se pot înlocui cu alţi substituenţi (hidroxi –OH, alcoxi –OR, mercapto –SH, cian –CN, amino $-NH_2$, clor –Cl etc.) şi astfel derivaţii sulfonici devin intermediari pentru obţinerea fenolilor, în sinteza coloranţilor şi a medicamentelor, a unor auxiliari pentru industria de pielărie, textilă şi de hârtie.

Reacţiile de sulfonare sunt:

- directe, cu H_2SO_4 concentrat, prin reacţie de substituţie:

$$R-H + H_2SO_4 \rightleftharpoons R-SO_3H + H_2O \qquad (9.62)$$

• indirecte, prin substituţia unei grupe funcţionale – halogen – sub acţiunea sărurilor acidului sulfuros:

$$R - X + Na_2SO_3 \rightarrow R - SO_3Na + NaX \qquad (9.63)$$

• speciale :

– sulfoclorurare: $R - H + SO_2Cl_2 \rightarrow R - SO_2Cl + HCl$ (9.64)

– clorosulfonare: $R - H + ClSO_3H \rightarrow R - SO_3H + HCl$ (9.65)

– sulfoxidare: $R - H + SO_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} R - SO_3H$ (9.66)

Ca *agenţi de sulfonare* se utilizează: acidul sulfuric H_2SO_4 (92–93%, 98–100%), acid sulfuric oleum cu 5–20% trioxid de sulf SO_3, trioxid de sulf SO_3, acid clorosulfonic $ClSO_3H$.

Din punct de vedere *termodinamic*, reacţiile de sulfonare sunt exoterme. Valoarea entalpiei de reacţie depinde de natura substratului, dar mai ales de natura agentului de sulfonare.

Din punct de vedere *cinetic*, viteza reacţiilor de sulfonare este influenţată de natura substratului şi a agentului de sulfonare, de concentraţie, temperatură, timp de reacţie, solvent, catalizator şi de condiţiile agitării.

Sulfonarea *hidrocarburilor aromatice* este o reacţie tipică de *substituţie electrofilă* dar spre deosebire de halogenare şi nitrare, reacţia de sulfonare are un caracter de reversibilitate şi este controlată termodinamic. Temperatura determină, în unele cazuri, poziţia de substituţie. La temperaturi ridicate creşte proporţia de izomer para cu stabilitate termodinamică mai ridicată.

9.5.1 Tehnologia obţinerii acidului benzensulfonic

Acidul benzensulfonic se obţine din benzen şi acid sulfuric concentrat sau oleum. Se folosesc mai multe variante tehnologice:

– sulfonarea discontinuă, în fază lichidă;

– sulfonarea discontinuă, cu benzenul în fază de vapori;

– sulfonarea continuă.

Varianta preferată este sulfonarea continuă, care se bazează pe reacţia:

$$C_6H_6 \xrightarrow[100^\circ]{H_2SO_4\ 98\%} C_6H_5 - SO_3H + H_2O \qquad (9.67)$$

Benzenul pre^ncălzit şi vaporizat ^ntr-un reactor vertical cu manta de răcire şi agitare se alimentează continuu într-un reactor de sulfonare, numit sulfonator, unde barbotează prin acidul sulfuric. În sulfonator se menţine temperatura de 100°C, iar conţinutul de H_2SO_4 nereacţionat la 30%, prin adăugare

continuă de H_2SO_4 dintr-un rezervor. Sulfomasa curge continuu din sulfonator printr-un închizător hidraulic într-o coloană de sulfonare, pe care o străbate în contracurent o altă cantitate de vapori de benzen.

Temperatura de 180°C din coloana de sulfonare permite continuarea reacţiilor de sulfonare până la un conţinut de 3–4% acid sulfuric rezidual.

Benzenul în exces (raport C_6H_4 / H_2SO_4 = 10 : 1) se colectează sub formă de azeotrop cu apa de reacţie într-un condensator, iar după condensarea şi separarea fazelor ^ntr-un separator, se recirculă la pre^ncălzitor.

9.5.2 Tehnologia obţinerii substanţelor tensioactive

Substanţele tensioactive au proprietatea de a se concentra la interfaţa dintre faze (gaz-lichid, lichid-lichid, lichid-solid) şi de a modifica puternic interacţiunile dintre aceste faze, chiar la concentraţii mici.

Substanţele organice, cu o structură adecvată, au cea mai puternică acţiune tensioactivă. Pentru aceasta este necesar ca substanţa organică să aibă o moleculă asimetrică, compusă din două fragmente cu proprietăţi diferite:

– un radical hidrocarbonat, nepolar (reprezentat printr-un bastonaş);

– o grupare funcţională, polară (reprezentată printr-un cerculeţ).

Partea nepolară, respectiv gruparea radicalul hidrocarbonat, este insolubil în apă (*hidrofobă*) şi în lichide polare, dar este solubilă în lichide organice nepolare (*lipofilă*).

Din contră, partea polară, respectiv gruparea funcţională, este solubilă în apă *(hidrofilă)* şi insolubilă în lichide organice nepolare *(lipofobă)*.

Acumularea substanţelor tensioactive la interfaţă se datoreşte tocmai acestor deosebiri de proprietăţi, din care rezultă o diferenţă de afinităţi între părţile substanţei şi fazele sistemului, figura 9.2.

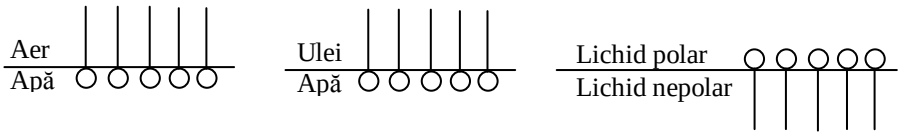


Fig. 9.2 Dispunerea moleculelor de substanţe tensioactive (○—) la limita diferitelor faze; ○- grupare funcţională; — - radical hidrocarbonat.

Radicalul hidrocarbonat, *nepolar*, poate fi: alifatic, liniar sau ramificat; alchilarilic, mai frecvent aromatic monoalchilat (alchilbenzen, alchiltoluen, alchil-fenol) etc.

La rândul ei, gruparea funcţională *polară* poate fi: grupare cu funcţie acidă sau bazică; grupare polihidroxilică, polieterică, poliesterică.

În raport cu natura grupărilor funcţionale, substanţele tensioactive sunt:

– *ionizabile acide*, cele mai importante având grupări carboxilice (–COOH), sulfonice ($-SO_3H$) şi sulfatice ($-OSO_3H$);

– *ionizabile bazic*, de tip alchilamoniu, cu următoarele grupări: amină primară $-NH_2$, amină secundară $=NH$, amină terţiară $\equiv N$, amoniu cuaternar $\equiv N^+$, piridoniu $-C_5H_4N^+$;

– amfolitice: polipeptide;

– neionice, bazate pe grupări hidroxilice, esterice sau eterice. Pentru obţinerea unei solubilităţi corespunzătoare, în molecula substanţelor tensioactive neionice este necesară prezenţa mai multor grupări funcţionale.

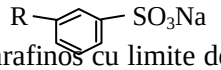
Substanţele tensioactive au următoarele *proprietăţi* caracteristice: capacitate de dispersare, capacitate de emulsionare, capacitate de spălare, capacitate de spumare etc.

Aceste proprietăţi depind de: natura grupării hidrofobe (lipofile); natura grupării hidrofile (lipofobe); raportul (balanţa) proprietăţilor hidrofil-lipofile, balanţa hidrofil-lipofil (indicele HLB); poziţia grupării funcţionale în moleculă; temperatură, concentraţie.

O proprietate specială este *biodegradabilitatea*. Ea se referă la capacitatea substanţelor tensioactive de a se descompune sub acţiunea factorilor din mediul natural. Aceasta trebuie înţeleasă ca o descompunere parţială, până la limita pierderii proprietăţilor tensioactive şi nu ca o degradare în molecule simple CO_2, H_2O, NH_3 etc.

Pierderea proprietăţilor tensioactive face imposibilă separarea acestor substanţe ca pelicule impermeabile pe suprafaţa apelor în care sunt deversate. Astfel, oxigenul se poate dizolva în ape, asigurând desfăşurarea proceselor biologice de autoepurare.

Ca exemplu de substanţe tensioactive sunt *alchilsulfonaţii* de sodiu $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH\!-\!SO_3Na$ cu 8–18 atomi de carbon sau cu 12–18 atomi de carbon (mersolaţi cu capacitate maximă de spălare) şi *alchilarilsulfonaţii* cu 10–14 atomi de carbon.



Ca materie primă se foloseşte fracţia de ulei parafinos cu limite de distilare 230–350°C şi clorura de sulfuril SO_2Cl_2, pe catalizator de clorură de aluminiu $AlCl_3$.

9.6 Oxidarea

Oxidarea şi *reducerea* sunt *procese chimice* opuse, care reprezintă o *pierdere* respectiv un *câştig de electroni*. Această definiţie se aplică mai greu la

atomii de carbon legaţi covalent în moleculele organice deoarece fiecare atom de carbon din moleculă are o stare de oxidare proprie.

Pentru un atom de carbon, starea de oxidare se obţine prin însumarea următoarelor valori la fiecare din cele patru legături ale sale:

– – 1 pentru hidrogen;

– 0 pentru carbon;

– + 1 pentru fiecare legătură cu un heteroatom electronegativ (halogen, oxigen, azot).

Suma stărilor de oxidare ale atomilor de carbon dintr-o anumită moleculă reprezintă nivelul de oxidare ale moleculei respective. Diferenţa algebrică între nivelul de oxidare a moleculei organice reactante şi nivelul de oxidare a moleculei produse, arată pierderea sau câştigul de electroni în procesul dat, adică oxidarea sau reducerea substanţei organice transformate.

$$\overset{-3}{CH_3}\!-\overset{-1}{CH_2}-OH \rightarrow \overset{-3}{CH_3}-\overset{+3}{C}\!\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad \Delta e^- = -4 \qquad (9.68)$$

total = - 4 total = 0

Exemplul reprezintă o reacţie de oxidare cu pierdere de 4 electroni.

Ca *proces unitar*, *oxidarea* se limitează la reacţiile industriale de introducere a oxigenului în molecula substratului organic.

Oxidarea este *totală*, când din reacţie rezultă numai oxizi ai elementelor componente (CO_2, H_2O, NO, SO_2 etc.) sau este *parţială* când se formează substanţe în care se regăsesc total sau parţial structurile iniţiale. Oxidarea totală reprezintă interes pentru procesele de combustie. Industria chimică organică este interesată numai de oxidările parţiale în care prin alegerea potrivită a condiţiilor de lucru se ocoleşte combustia şi se favorizează obţinerea unui produs util.

Tipurile de *reacţii de oxidare* sunt:

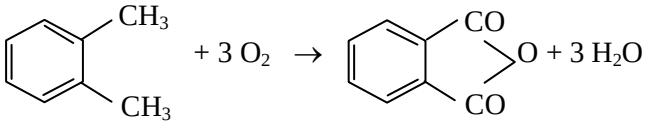
- fixare de oxigen în molecula unui substrat (reacţii în fază gazoasă):

$$CH_2 = CH_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow H_2C\!-\!CH_2 \quad (O) \qquad (9.69)$$

- fixare de oxigen concomitentă cu eliminarea hidrogenului sau oxidehi-drogenarea (reacţii în fază gazoasă sau vapori):

a) $$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \qquad (9.70)$$

b) $$C_6H_6 + 9/2\, O_2 \rightarrow \begin{matrix}HC-CO\\ \|\quad\ \ \rangle O\\ HC-CO\end{matrix} + 2\, CO_2 + 2\, H_2O \qquad (9.71)$$

c)  $$+ 3\, O_2 \rightarrow$$ $$+ 3\, H_2O \qquad (9.72)$$

• creşterea cantităţii de oxigen în molecula substratului (reacţii ^n fază de vapori):

$$R - CHO + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow R - COOH \qquad (9.73)$$

• schimbarea naturii unei funcţii cu oxigen (reacţii ^n fază de vapori):

$$R - CH_2 - OH + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightarrow R - CHO + H_2O \qquad (9.74)$$

• degradarea oxidativă (reacţii în fază lichidă):

$$R - CH(OH) - CH(OH) - R' \xrightarrow{[O]} R - COOH + R' - COOH + H_2O \qquad (9.75)$$

• oxidarea indirectă, prin intermediul reacţiilor de sulfonare sau halogenare, conform următoarelor secvenţe de transformări:

$$C_{10}H_8 + H_2SO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} C_{10}H_7SO_3H + 2NaOH \xrightarrow{300^\circ C} C_{10}H_7OH + SO_3 \qquad (9.76)$$

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-H_2]{} C_6H_5CHCl_2 + HOH \xrightarrow[-2\,HCl]{} C_6H_5CHO \qquad (9.77)$$

• introducerea oxigenului în substrat cu ajutorul unor reactanţi neoxidanţi, în variantele:

– hidroformilare, cu amestec de CO şi H_2:

$$H_2C = CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2CHO \qquad (9.78)$$

– hidrotratare, cu apă:

$$R - COOR' + H_2O \rightarrow R - COOH + HO - R' \qquad (9.79)$$

– carboxilare, cu CO_2 :

$$C_2H_5MgBr + CO_2 \rightarrow C_2H_5COOMgBr \xrightarrow[MgBrCl]{HCl} C_2H_5COOH \qquad (9.80)$$

• oxidarea electrochimică, pe seama oxigenului format în spaţiul anodic;

• oxidarea biochimică, sub acţiunea unor bacterii, realizabilă la tempera-tura şi presiunea mediului ambiant;

• oxidare incompletă cu oxigen, vapori de apă sau dioxid de carbon a hidrocarburilor (conversia hidrocarburilor în gaz de sinteză CO + H_2):

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}\, O_2 \rightleftharpoons CO + 2\, H_2 \qquad (9.81)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\, H_2 \qquad (9.82)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2\, CO + 2\, H_2 \qquad (9.83)$$

Ca *agenţi de oxidare* sunt folosiţi: aerul, oxigenul, permanganaţii (mediu acid şi mediu bazic), dicromaţii, H_2O_2, HNO_3, N_2O, NO şi NO_2.

Din punct de vedere *termodinamic*, oxidarea substanţelor organice în sensul dat ca proces unitar, este exotermă. Entalpia de oxidare a hidrocarburilor şi a

substanţelor rezultate din acestea prin oxidare parţială este cu atât mai mare, în valoare absolută, cu cât reacţia elementară consumă mai mult oxigen.

Din punct de vedere *cinetic***,** oxidările sunt complexe. În sistem necatalitic ele urmează căi paralele sau succesive. În sistemul catalitic are o deosebită importanţă catalizatorul, temperatura, timpul şi modul de operare, mecanismul este radicalic înlănţuit.

În *fază lichidă* procesul catalitic are două etape: formarea şi acumularea de peroxizi şi hidroperoxizi, urmată de descompunerea peroxizilor şi hidroperoxizilor.

În *fază gazoasă* reacţia decurge tot catalitic, pe centrii activi ai catalizatorului se formează şi se descompun hidroperoxizi.

Drept *catalizatori* sunt utilizaţi: V, Mo, Mn, Co, Cr, Ni, Sn, Ag, Bi pentru oxidările selective şi Pd, Pt, Ru pentru oxidările totale. Sunt utilizaţi şi oxizi, cel mai larg utilizat este V_2O_5.

Reactoarele de oxidare în sistem eterogen *gaz-solid* trebuie să aibă compoziţia amestecului de reacţie amplasată în afara domeniului de explozie, să funcţioneze la temperatură constantă (izoterm) şi în regim de stabilitate a condiţiilor de reacţie. Se utilizează reactoare *multitubulare* şi cu *strat fluidizat.*

Reactoarele de oxidare în sistem eterogen *gaz-lichid* se numesc *autoclave* sau coloane de reacţie, în care agentul de oxidare se barbotează prin masa de reacţie, pentru a se putea controla condiţiile de lucru şi conversia. Inconvenientele tuturor reactoarelor se datoresc coroziunii.

9.6.1 Procedee industriale

Procesele industriale de oxidare se pot desfăşura:

– în fază gazoasă sau de vapori la temperaturi cuprinse între 250 şi 650°C (obţinerea oxidului de etenă, a formaldehidei, a anhidridei maleice, a anhidridei ftalice, reacţiile 9.69 – 9.72).

– în fază lichidă la t = 300°C (obţinerea acizilor graşi din parafină, obţinerea de fenol şi acetonă din propenă şi benzen, acid tereftalic din p-xilen etc.);

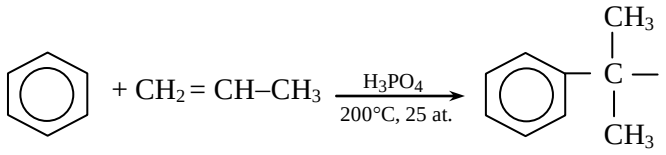
– în soluţie, ca o variantă a oxidării în fază lichidă, dar diferită totuşi, deoarece solventul intervine în proces prin efectul de solvatare, modificând viteza de reacţie a procesului (acetaldehidă din etenă, acid acetic şi anhidridă acetică din acetaldehidă, etc.).

9.6.1.1 Tehnologia obţinerii fenolului şi acetonei

Consumul mare de fenol, mai ales în producţia de răşini fenolformaldehidice şi medicamente, a determinat o diversificare a tehnologiilor de fabricaţie a acestuia.

În România, fenolul se obţine, în principal, prin metoda petrochimică, pornind de la benzen şi propenă. Acesta este un procedeu cu eficienţă ridicată, având baza de materii prime asigurată şi prezentând avantajul obţinerii simultane a două produse, fenolul şi acetona.

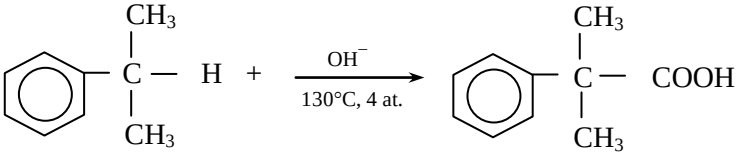
Materiile prime, benzenul şi propena, sunt transformate prin alchilare în izo-propilbenzen (cumen):



(9.84)

Hidrogenul de la carbonul terţiar al hidrocarburii obţinute are o mare mobilitate, aceasta constituie premiza transformării chimice ulterioare, care se realizează ^n două etape.

În prima etapă a procesului propriu-zis se face oxidarea izopropil-benzenului la hidroperoxid de izo-propilbenzen:

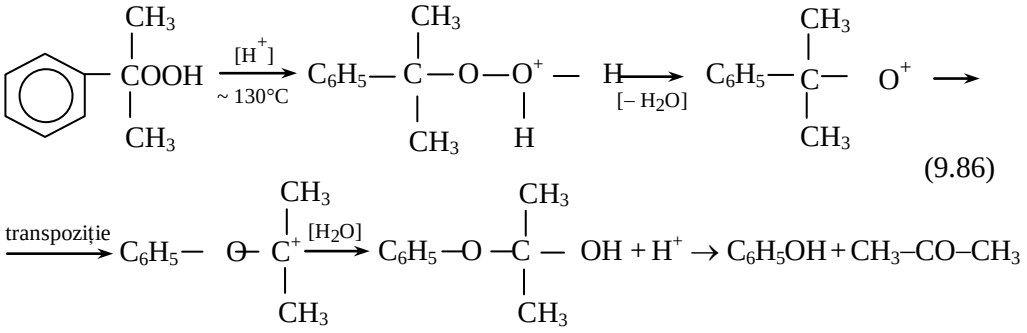


(9.85)

Oxidarea se realizează *în fază lichidă*, la 130°C şi 4 atm, în mediu uşor alcalin (pH = 8 – 9). Reacţia are un mecanism *radicalic înlănţuit*.

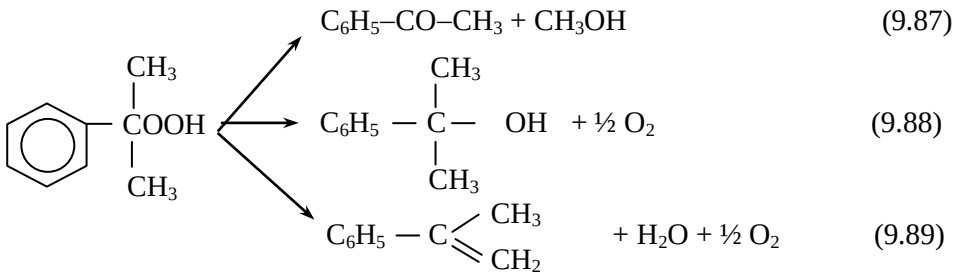
Alcalinizarea masei de reacţie opreşte descompunerea hidroperoxidului. Fenolul, produs al descompunerii, fiind inhibitor pentru oxidarea radicalică, ar opri procesul de formare al hidroperoxidului, la conversii mici.

În a doua etapă, hidroperoxidul de izo-propilbenzen este descompus în mediu de acid sulfuric 10%, pentru a produce fenolul şi acetona, printr-un mecanism ionic:



(9.86)

În toate etapele, procesul este însoţit de reacţii secundare:



Măsura în care se produc aceste reacţii secundare depinde de parametrii proceselor, dar mai ales de pH. Reacţia (9.87) în care se formează acetofenona şi metanolul, se produce la pH acid, iar reacţiile (9.88) şi (9.89) din care rezultă dimetilfenilcarbinolul şi alfa-metilstirenul, sunt favorizate de mediul alcalin.

Menţinerea conţinutului de produse secundare la nivel scăzut, se obţine printr-o conversie limitată (max. 30%), asociată cu recircularea izopropilbenze-nului netransformat.

Deoarece, în masa recirculată se acumulează fenol şi alfa-metil-stiren, ambele inhibitoare ale etapei de oxidare, procesul începe cu etape de purificare, care constă ^n spălarea cu soluţii alcaline, pentru reţinerea fenolului şi respectiv ^n hidrogenarea selectivă, pentru transformarea alfa-metilstirenului în izo-propil-benzen.

Pentru obţinerea fenolului şi acetonei, izo-propilbenzenul obţinut şi masa de recirculare se amestecă în proporţie de 1: 4 şi se hidrogenează într-o autoclavă la 95°C, 5 atm, în prezenţă de nichel. Masa hidrogenată se filtrează ^n continuare pentru îndepărtarea catalizatorului, trecându-se apoi la oxidare ^ntr-un reactor de oxidare. Izo-propilbenzenul hidrogenat are puritatea de min. 99,5%, iar conţinutul de alfa-metilstiren de max. 0,005%.

Oxidarea are loc într-o emulsie, obţinută prin amestecarea izo-propilbenze-nului cu o soluţie apoasă de Na_2CO_3 1% şi emulgator 0,5%. Se folosesc catalizatori din săruri de cobalt sau mangan. Oxidarea se realizează cu aer barbotat prin emulsie până ce conversia ajunge la 30%.

Masa de reacţie, în care se află acum hidroperoxidul de izo-propilbenzen, se trece în alt reactor pentru descompunere, împreună cu o soluţie 10% H_2SO_4. În condiţiile prezentate anterior, izo-propilbenzenul se descompune la fenol şi acetonă.

Fenolul brut se supune decantării într-un separator. Faza apoasă de acid sulfuric se recirculă cu o pompă şi se amestecă cu soluţia de H_2SO_4 10%, iar faza organică, după îndepărtarea urmelor de acid prin spălare cu apă într-un scruber, se trece la separare în două coloane de distilare atmosferică şi una în vid.

Produsul mai volatil, acetona se separă la vârful primei coloane de distilare atmosferică. În cea de a doua coloană atmosferică, rezultă amestecul de izo-propilbenzen şi alfa-metilstiren, care formează masa de recirculare. Reziduul celei de a doua coloane atmosferice, alcătuit din fenol şi acetofenonă (6%) este separat ^n coloaba de distilare în vid.

$$\eta_{fenol} = 86 - 90\ \%,\ \eta_{acetonă} = 88\ \%$$

9.6.1.2 Tehnologia obţinerii acidului acetic şi a anhidridei acetice

Obţinerea simultană a acidului acetic şi a anhidridei acetice este în acord cu cerinţele de consum, desfăşur$ndu-se prin *oxidarea* acetaldehidei *în soluţie* de acid acetic, cu oxigen molecular, ^n două etape.

%n prima etapă are loc formarea acidului peracetic:

$$CH_3 - CHO + O_2 \rightarrow CH_3 - C(=O) - O - OH \qquad (9.90)$$

%n a doua etapă are loc descompunerea acidului peracetic:

$$CH_3 - CO_3H + CH_3 - CHO \rightarrow 2\ CH_3 - COOH \qquad (9.91)$$

$$CH_3 - CO_3H + CH_3 - CHO \rightarrow \begin{matrix} CH_3 - CO \\ \\ CH_3 - CO \end{matrix} > O + H_2O \qquad (9.92)$$

Principalii parametri sunt: 60–70°C, 5–6 atm, catalizator - acetat de mangan.

Raportul dintre acidul acetic şi anhidrida acetică se reglează prin temperatură şi prin proporţia de acetat de etil, care se adaugă şi care antrenează apa din reacţia (9.92), prin distilare extractivă. Hidroliza anhidridei este astfel micşorată.

Conducerea procesului sub temperatura optimă favorizează formarea de anhidridă. Temperaturile mai mari sunt favorabile reacţiilor secundare.

Procesul decurge în condiţii foarte bune, atunci când acidul paracetic este consumat pe măsură ce se formează, datorită catalizatorului utilizat, acetatul de mangan. Concentraţia maximă de acid peracetic este limitată la 0,4%.

Reacţiile secundare care ^nsoţesc procesul sunt:

– formarea acetatului de metil:

$$2\ CH_3 - CHO + 3\ O_2 \rightarrow CH_3 - COOCH_3 + H_2O + CO_2 \qquad (9.93)$$

– formarea acidului formic:

$$3\ CH_3 - CHO + 3\ O_2 \rightarrow \ HCOOH + 2\ CH_3 - COOH + H_2O + CO_2 \quad (9.94)$$

– combustia totală:

$$CH_3 - CHO + 2{,}5\ O_2 \rightarrow \ CO_2 + 2\ H_2O \quad (9.95)$$

Respectarea severă a normelor tehnologice asigură un randament de 95%.

Se utilizează un reactor de oxidare tip coloană, compartimentat şi prevăzut cu un sistem de răcire interioară la fiecare compartiment. Reactorul este confecţionat din oţel special, înalt aliat.

Alimentarea cu acetat de mangan şi acetaldehidă se face în compartimentul inferior al reactorului.

Oxigenul se introduce treptat, câte puţin în fiecare compartiment. În compartimentul superior se injectează azot, pentru a preveni exploziile în fază de vapori, datorate acetaldehidei sau acidului peracetic. Masa de reacţie, în stadiul final, se extrage din partea superioară a reactorului de oxidare, fiind trecută pentru separare la două coloane de distilare atmosferică şi una ^n vid.

În prima coloană de distilare atmosferică se face o preselecţie, componenţi uşori – componenţi grei. În fracţia uşoară se află acetaldehida, acetatul de etil, acidul formic, apa, care se readuc în alimentarea reactorului de oxidare.

Fracţia grea, din blazul primei coloane de distilare, conţine acidul acetic, anhidrida acetică şi un reziduu. Separarea acidului acetic se face în cea de a doua coloană de distilare atmosferică, la partea superioară. Anhidrida acetică este separată în continuare ^n cea de a treia coloană, prin distilare în vid, pe la partea superioară, iar reziduul pe la blazul acestei coloane.

Amestecul de gaze, evacuat la partea superioară a reactorului, se răceşte într-un răcitor. Partea condensabilă, conţinând acetaldehidă, acid acetic şi eventual catalizator, se reintroduce în proces, prin intermediul unui separator. Partea necondensabilă, alcătuită din CO_2, CO, N_2, O_2, se evacuează în atmosferă.

9.7 Hidrogenarea

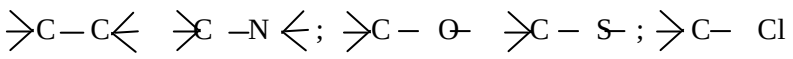
Reacţiile hidrogenului molecular cu substanţele organice în prezenţa unui catalizator alcătuiesc *procesul unitar de hidrogenare*. Se includ adiţiile hidrogenului la nuclee aromatice, la heterociclii, la legături duble sau triple dintre atomii de carbon sau dintre atomii de carbon şi azot, oxigen şi sulf. Hidrogenării îi aparţin reacţiile de izomerizare, hidrodezalchilare şi de ciclizare ale hidrocarburilor şi orice alte reacţii cu participarea hidrogenului molecular H_2.

Reducerea, respectiv adiţia hidrogenului atomic, constituie un *proces unitar aparte*, cu implicaţii specifice în tehnologia intermediarilor aromatici.

Procesele de hidrogenare se clasifică în:

• hidrogenare *nedistructivă*, adică adiţia parţială sau totală de hidrocarburi (până la saturare moleculară), fără modificarea structurii substanţei;

• hidrogenare *distructivă* sau hidrogenoliză, reprezintă procesul realizat în condiţii de temperatură, presiune şi catalizator, pentru una din legăturile:



care se rup, iar fragmentele moleculare nesaturate vor adiţiona hidrogen.

Procesul de hidrogenare este important prin valoarea produselor şi prin tonajul unora dintre acestea, cum ar fi: hidrogenarea CO la combustibili lichizi, hidrogenarea CO la metanol, fabricarea de alcooli superiori din acizi sau esteri superiori, obţinerea sorbitolului din glucoză, intermediar pentru vitamina C şi pentru emulgatori, hidrogenarea fenolului la ciclohexanol sau la ciclohexanonă, hidrogenarea benzenului la ciclohexan, hidrodezalchilarea catalitică a toluenului cu formare de benzen, hidrogenarea nitrobenzenului la anilină, hidrogenarea furfurolului etc.

Din punct de vedere *termodinamic*, reacţiile de adiţie a H_2 la legături nesaturate şi la nucleul aromatic sunt exoterme şi cu ΔG negativ la temperatura obişnuită, deci termodinamic posibile. Creşterea temperaturii va deplasa însă echilibrul spre reactanţi. Reacţia se desfăşoară cu reducerea de volum, astfel variaţia de presiune va juca un rol esenţial în deplasarea echilibrului într-un sens sau altul. Creşterea presiunii favorizează hidrogenarea iar scăderea ei dehidrogenarea.

Din punct de vedere *cinetic*, aceste reacţii sunt favorizate de prezenţa catalizatorilor, care permit desfăşurarea reacţiilor la temperaturi mai scăzute. Se limitează astfel reacţiile secundare posibile în acelaşi sistem (scindare, izomerizare) iar hidrogenarea decurge cu selectivitate mărită.

Hidrogenarea se poate realiza în *fază gazoasă* într-un sistem *eterogen pe catalizator solid*, sau în *fază lichidă omogenă* când se dispune de catalizator solubil în masa de reacţie. În acest fel are loc, fie o chemosorbţie disociativă a hidrogenului când alchena este adsorbită fizic fie în fază moleculară şi alchena este chemosorbită asociativ sau disociativ.

Drept *catalizatori* sunt utilizaţi: (CuO/Cr_2O_3, Ni/Raney), Pd/Al_2O_3, numiţi scheletaţi, granule sau bastonaşe, care pot fi: *neselectivi* Fe > Ni > Co > Pd > Pt; *selectivi* CuO, ZnO, Cr_2O_3, MnO, Pt, Pd (favorizează oprirea procesului într-un stadiu intermediar); *heteroactivi*, caracterizaţi prin capacitatea de activare simul-tană a mai multor procese, alături de hidrogenare: Be.

Pentru desfăşurarea proceselor este necesar hidrogen care se obţine din apă prin electroliză la pH bazic, hidrocarburi prin descompunere termică sau termo-catalitică (cracare, piroliză), reformare catalitică sau din cărbune prin conversia cu oxigen sau apă.

9.7.1 Tehnologia obţinerii metanolului

Fabricarea metanolului se realizează la presiune, cu recirculare, în sistem catalitic eterogen şi în fază gazoasă, în instalaţii asemănătoare sintezei amoniacului.

Materia primă este gazul de sinteză: $CO + H_2$.

Metanolul se poate obţine fie la presiune înaltă, 200–300 daN/cm^2, cu conversii de 10–20% şi coeficient de recirculare 3–5, fie la presiune joasă, 50–150 daN/cm^2, cu conversii de 7-10% şi o recirculare de 15-25.

Compresoarele cu piston s-au înlocuit cu turbocompresoare, acestea fiind mai economice sub aspectul consumului de energie.

Prin procedeul de joasă presiune, fabricarea metanolului din gaze naturale are următoarele faze principale:

– obţinerea gazului de sinteză (în raport de $H_2/CO = 4/1$ optim şi 2,25/1 efectiv) din gazul metan, apă şi CO_2;

– obţinerea metanolului din gazul de sinteză.

La rândul lor, cele două faze principale cuprind următoarele etape:

– comprimarea şi pre]ncălzirea gazului natural;

– eliminarea sulfului;

– reformarea CH_4 cu abur şi CO_2, la gaz de sinteză brut;

– comprimarea gazului rezidual;

– sinteza metanolului;

– condensarea şi separarea metanolului brut;

– recircularea gazului rezidual;

– purificarea metanolului.

Gazul natural, comprimat într-un turbocompresor la 30 at., se preîncălzeşte într-un cuptor şi se trimite pentru purificarea de sulf într-un aparat desulfurator cu umplutură de ZnO, Co şi Mo (limitarea conţinutului de sulf la nivel de maximum 10 ppm.).

Urmează amestecarea gazului natural cu abur şi CO_2. Cu cât cantitatea de abur este mai mare, cu atât creşte cantitatea de H_2 din amestec. Într-un convertor, pe catalizatorul de Ni, depus în două tuburi de reacţie, se produce conversia la gazul de sinteză. Căldura necesară se obţine prin arderea gazului metan şi a gazului de purje în exteriorul celor două tuburi de reacţie. Răcirea gazului brut ^ntr-un răcitor cu apă este ultima etapă a fazei de obţinere a gazului de sinteză (vezi subcapitolul 3.2).

Ridicarea nivelului de presiune la 50 at. într-un turbocompresor şi amestecarea lui cu gazul de recirculare într-un al doilea turbocompresor este prima etapă a fazei de sinteză a metanolului.

Amestecul de gaz comprimat se preîncălzeşte în două schimbătoare de căldură, fiind apoi condus la o coloană de sinteză, în care se află catalizator de CuO

aşezat în trei straturi. Temperatura cuprinsă între 250–350°C se reglează prin injecţie de gaze reci de recirculare între straturi. Energia termică din masa de reacţie, de la ieşire, este folosită în cele două pre^ncălzitoare, situate înaintea coloanei de sinteză.

În continuare, amestecul care rezultă din coloana de sinteză se răceşte ^ntr-un condensator până la condensarea metanolului, care se acumulează într-un separatorul. Gazul de recirculare de la separator intră în aspiraţia celui de-al doilea turbocompresor şi se readuce astfel în proces.

Concentraţia inertelor (CH_4, N_2 etc.) din gazul recirculat se menţine constantă printr-o purjare continuă. Gazul de purje se arde împreună cu gazul natural pentru încălzirea convertorului, care produce conversia metanului la gazul de sinteză.

Metanolul brut are compoziţia: CH_3OH 93%, H_2O 4%, $H_3C–O–CH_3$ 2%, alcooli superiori 1%. Se aduce la concentraţie de 99,85% prin distilare în două trepte la presiune atmosferică şi în vid.

Sinteza se desfăşoară aproape de echilibru, ceea ce permite realizarea unor productivităţi mari pe o linie tehnologică (η_{proces} = 95 – 98%).

9.8 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În industria obţinerii şi prelucrării substanţelor organice, acţiunea toxică specifică se produce prin contactul direct cu substanţele chimice în procesul de prelucrare sau datorită "scăpărilor" în cursul procesului tehnologic sau al depozitării.

Numărul substanţelor organice este foarte mare, dar şansa de a le întâlni în viaţa de toate zilele este în general redusă cu câteva excepţii importante, care se prezintă în continuare.

Alcoolul etilic $C_2H_5O_4$ nu poate fi categorisit printre substanţele toxice, căci se consumă în mod curent la scară largă. Dar, consumat în cantitate mare, poate fi "fatal". Este letală o alcoolemie de 0,4 % (4 la mie). La concentraţii mai mici se observă mai multe faze ale evoluţiei: faza de excitaţie (0,05–0,15%) cu euforie, logoree, expansivitate, senzaţie de căldură (datorită vasodilataţiei periferice), reducerea capacităţilor fizice şi psihice; faza medico-legală sau de beţie (0,15–0,25%) cu mers nesigur, confuzie mintală, agresivitate; faza comatoasă (peste 0,25%) cu midriază, hipotermie (datorită vasodilataţiei generalizate), comă şi uneori moarte. *Primul ajutor*: în primele 2 ore de la ingerare se practică spălătura gastrică cu o soluţie de 5% bicarbonat de sodiu. În stare de comă se spitalizează.

Metanolul CH_3OH pătruns în organism, de regulă pe cale orală, mai rar prin inhalare, se elimină încet prin urină, dar este metabolizat, ca şi etanolul, în ficat prin dehidrogenare la aldehidă formică şi acid formic, ambele mult mai toxice decât metanolul. Aceşti metaboliţi produc acidoză metabolică, anoxie tisulară, prin

inhibarea respiraţiei celulare ca urmare a blocării fierului de către acidul formic. Retina este în mod special afectată datorită conţinutului ridicat de alcooldehidro-genază şi a sensibilităţii mari la anoxie. Intoxicaţia se manifestă prin tulburări gastrice, delir, convulsii, comă şi moarte. Dacă doza nu este mortală, apar tulburări optice, cu orbire temporară sau definitivă. *Primul ajutor* constă în spălări gastrice cu soluţie de 5% bicarbonat de sodiu (ca la etanol) urmate de administrarea de către medic a unor doze de etanol (antidot), iniţial 50 g, apoi câte 10 g/oră. Etanolul ocupând locurile active ale alcooldehidro-genazei, datorită afinităţii sale de 5 ori mai mari faţă de aceasta, decât a metanolului, acesta din urmă are răgazul de a fi eliminat prin urină fără a mai fi metabolizat. Concentraţia alcoolului etilic din sânge se menţine la un nivel ridicat, până la eliminarea completă a metanolului.

Etilenglicolul $HO–CH_2–CH_2–OH$ care rezultă din oxidul de etenă prin hidratare, pătrunde în organism pe cale digestivă şi se distribuie, ca şi etanolul şi metanolul, relativ uniform în toate ţesuturile. Circa 40% din glicolul ingerat se elimină prin urină, restul de 60% este metabolizat de aceleaşi enzime şi aproximativ cu aceeaşi viteză ca şi metanolul (de 5 ori mai lent decât etanolul). Metaboliţii sunt aldehida glicolică şi acidul glicolic, rezultând apoi acid glioxilic (HOOC–CHO) şi acid oxalic (HOOC–COOH). Aceşti din urmă doi metaboliţi sunt toxici renali. Glicolul însuşi produce edem cerebral şi, ca urmare, convulsii şi comă. Dacă supravieţuieşte acestei etape, cel intoxicat poate muri de nefroză acută. Intoxicaţia se manifestă prin tulburări digestive (dureri, vărsături), euforie, convulsii, comă. *Primul ajutor* constă în eliminarea rapidă a toxicului prin administrare de apă şi provocare de vărsături. Apoi se administrează ca antidot 50 ml alcool etilic de 40° (ţuică sau votcă).

Pe lângă aceste substanţe, în procesele de fabricaţie rezultă şi unele gaze, sum sunt: *oxigenul, monoxidul* şi *dioxidul de carbon*, *oxizii de azot*, *oxizii sulfului,* hidrogenul. Măsurile de protecţie a muncii sunt aceleaşi ca la tehnologiile prezentate în capitolele anterioare.

O atenţie deosebită, însă, trebuie acordată *hidrogenului,* care având cel mai mic diametru, are cea mai mare capacitate de difuziune. La presiune ridicată, el pătrunde în reţelele cristaline ale metalelor şi străbate cu uşurinţă porii din pereţii instalaţiilor, din cordoanele de sudură sau din garnituri. El fixează carbonul din pereţii recipienţilor din oţel, formând metanul şi, ca urmare, oţelul îşi pierde proprietăţile mecanice şi instalaţiile nu mai rezistă la presiunile pentru care au fost proiectate. Pe de altă parte, scăpările de hidrogen sunt periculoase, deoarece formează cu aerul amestecuri explosive în limite deosebit de largi 4,15 – 75%, care sunt depăşite numai de *acetilenă* (1,5 – 85,5%).

Se recomandă, la instalaţiile de hidrogenare, legarea la surse de gaze inerte (N_2, CO_2 etc.) prin care se dislocuieşte aerul, la pornirea instalaţiei, şi hidrogenul la oprirea ei. Această operaţie, denumită *inertizare*, asigură protecţia din interior a instalaţiilor de hidrogenare, împotriva amestecurilor explosive.

Pentru *acizii* şi *bazele* care intervin în tehnologiile organice se vor lua aceleaşi măsuri de precauţie descrise la capitolele anterioare, pentru a evita accidentele de muncă.

Acidul cianhidric HCN poate ajunge şi el în organism în urma unor accidente industriale. Acidul cianhidric este un lichid foarte volatil (temperatura de fierbere 26,5°C), vaporii având aceeaşi densitate cu cea a aerului, este incolor, cu miros de migdale amare. Concentraţia letală este 300 mg/m^3 aer (imediat mortală), doza letală este 50 mg. Inhibă citocrom-oxidaza prin blocarea fierului, cu care formează un complex stabil, ducând la asfixie celulară. În intoxicaţii grave, se instalează rapid coma, după ameţeli şi dispnee. În intoxicaţia acută apare cefaleea, apoi vărsături, tulburări respiratorii, tahicardie, comă. *Primul ajutor* constă în administrarea unui antidot, inhalare de nitrit de amil (sub controlul tensiunii arteriale) sau injectare de nitrit de sodiu şi tiosulfat de sodiu, de către personalul calificat. Se aplică apoi oxigenoterapia. Nitritul transformă o parte din hemoglobină în methemoglobină, care leagă mai puternic ionul cian CN^-, decât citrom-oxidaza, iar tiosulfatul $S_2O_3^{2-}$ furnizează sulful necesar transformării (în mitocondrii) a cianurii în tioscianat, mult mai puţin toxic. Rolul oxigenului nu este pe deplin elucidat.

În cadrul tehnologiilor organice prezentate în acest capitol, este necesar ca personalul muncitor să manevreze cu atenţie rezervoarele în care se găsesc materiile prime şi finite, să evite contactul direct cu aparatele electrice sau cele care folosesc diverşi combustibili. La fiecare loc de muncă se respectă cu stricteţe normele de protecţia muncii iar personalului muncitor i se efectuează periodic instructajul necesar.

10. NOŢIUNI DE TEHNOLOGIE ALIMENTARĂ

10.1 Consideraţii generale

Tehnologia alimentară studiază transformarea materiilor prime vegetale şi animale în alimente.

Termenul de "*aliment"* desemnează orice produs comestibil, de origine animală şi vegetală, care prin ingestie serveşte la întreţinerea şi dezvoltarea unui organism. Rolul alimentelor este acela de a menţine viaţa şi homeostazia energetică a organismului, de a asigura creşterea şi reînnoirea ţesuturilor, precum şi de adaptare a fiinţei umane la mediul propriu socio-economic. Alimentele pot fi consumate în stare proaspătă sau conservată.

Substanţele componente ale alimentelor se numesc *"nutrienţi"*. Acestea sunt în principal glucidele, lipidele şi proteinele. *Glucidele* şi *lipidele* sunt nutrienţi cu rol principal energetic dar şi plastic (de constituţie, construcţie a unor noi molelcule) iar *proteinele* substanţe plastice care participă la formarea ţesuturilor noi şi înlocuirea celor uzate.

În circuitul metabolic al organismului aceşti nutrienţi sunt "degradaţi" la substanţe simple din care se pot reconstrui molecule de complexitate similară depozitate în organism sub formă de grăsime sau amidon, glicogen (poliglucide de rezervă). Produşii intermediari rezultaţi din transformările biochimice suferite de glucide, lipide şi protide fac corelaţia între metabolismul acestor trei principali componenţi, după cum se poate observa din figura 10.l.

La transformările metabolice din organism iau parte vitaminele şi compuşii minerali. Cel mai important compus anorganic cu rol metabolic este acidul fosforic, care ia parte la reacţiile de fosforilare. Metabolismul este dirijat şi controlat de sistemul nervos şi de cel hormonal.

Foarte multe reacţii biochimice sunt reversibile, ele desfăşurându-se într-un sens sau altul, potrivit necesităţilor imediate ale celulei şi condiţiilor de mediu. Astfel, proteinele se formează din aminoacizi, iar prin degradare hidrolitică ele pot elibera aminoacizii componenţi. Aminoacizii rezultaţi suferă diverse transformări: dezaminări şi decarboxilări, din care rezultă amine, dioxid de carbon, cetoacizi, amo-

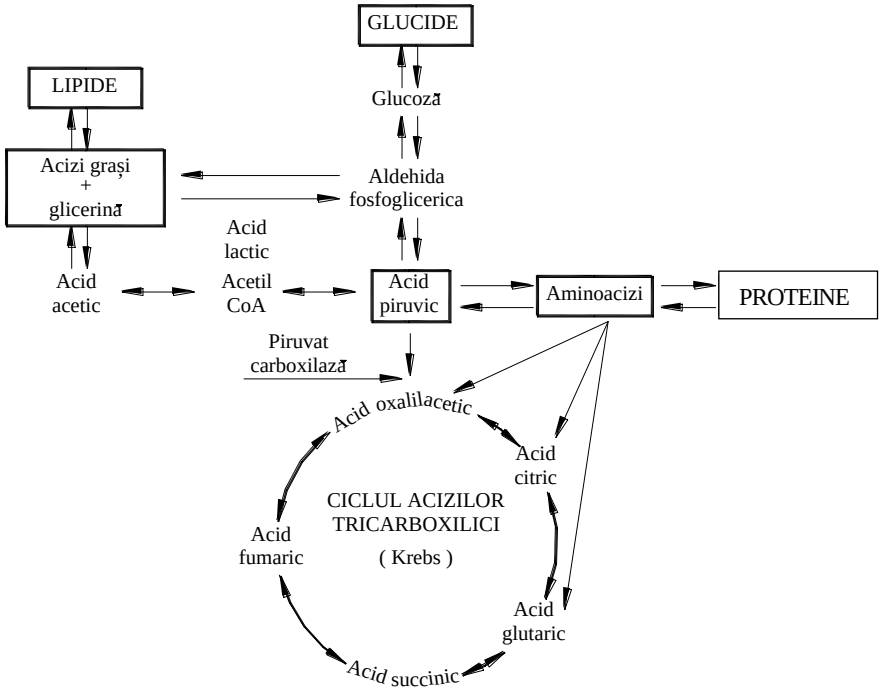


Fig. 10.1 Corelaţia dintre metabolismul glucidelor, lipidelor şi protidelor

niac etc. O parte din amoniacul format poate reacţiona cu cetoacizii, formând aminoacizii noi care participă la sinteza proteinelor.

10.2 Componenţii principali ai alimentelor

Principalii componenţi ai alimentelor sunt apa şi substanţa uscată, formată din substanţele minerale (macroelemente şi oligoelemente) şi organice: glucide, lipide, protide, hormoni, acizi organici, substanţe colorante (pigmenţi şi coloranţi), substanţe tanante (taninuri), uleiuri eterice (terpenoide), alcaloizi (nicotină, piperină, cofeină).

Apa se găseşte în produsele alimentare în diferite proporţii: fructe 75−90%, legume 65−95%, lapte 87%, carne 60−75%, cereale 12−17%. Conţinutul în apă influenţează conservarea alimentelor. În produsele alimentare, apa se găseşte sub formă liberă sau legată de coloizi.

Apa în organism îndeplineşte un rol foarte important, astfel că în absenţa ei procesele biologice nu sunt posibile. Apa constituie solventul mediului din interiorul celulelor şi dintre celule. De asemenea, apa constituie mediu de reacţie şi transport pentru substanţe, ia parte la formarea ţesuturilor, iar prin evaporare contribuie la reglarea temperaturii corpului. În organismul omului tânăr, apa constituie circa 80% din greutatea corpului, iar la omul adult circa 60%.

Apa se elimină continuu din organism prin piele, rinichi, respiraţie şi prin fecale. Cantitatea de apă ce se elimină din organism este influenţată de o serie de factori, cum ar fi: temperatura mediului înconjurător, caracterul muncii, starea de sănătate etc. Echilibrul hidric este restabilit prin consumul de apă potabilă şi alimente. *Necesarul* de apă este de 2500 – 3000 ml, zilnic.

Când pierderile de apă din organism depăşesc 15% din greutatea corporală, apar perturbări care pot duce în cele din urmă la încetarea metabolismului.

Substanţele minerale se găsesc în produsele alimentare ca săruri minerale sau în combinaţie cu proteinele (calciu în cazeină, fierul în hemoglobină etc.).

Sărurile minerale îndeplinesc numeroase funcţii, atât în cataliza unor procese, cât şi în transportul unor substanţe prin organism sau prin membranele celulare.

Produsele alimentare de origine vegetală au un conţinut mai mare de săruri minerale decât cele de origine animală: fructe proaspete 0,3−1,2%, legume proaspete 0,4−1,8%, grâu 1,7−1,9%, carne 0,8−1,1%, lapte 0,6−0,7%, ouă 1,1%.

Cele mai des întâlnite în alimente sunt *elementele*: potasiu K, sodiu Na, calciu Ca, magneziu Mg, fier Fe, fosfor P, sulf S, clor Cl şi siliciu Si. O mare importanţă pentru organism o au Ca, P, Mg, Fe, Na şi Cl. Calciul, fosforul şi mai puţin magneziul participă la formarea ţesuturilor osoase şi a dinţilor, dar ele se întâlnesc şi în alte ţesuturi. Calciul influenţează şi coagularea sângelui, iar fosforul participă la metabolismul glucidelor şi lipidelor. Fierul intră în constituţia hemoglobinei, ajutând la transportul oxigenului prin sânge şi participă la formarea unor enzime.

Produsele alimentare bogate în calciu, fosfor, fier sunt: laptele, produsele lactate, carnea, ouăle, unele legume (cartoful, morcovul, varza), merele etc.

Sodiul sub formă de clorură de sodiu se găseşte în sânge, unde îndeplineşte rolul de regulator al presiunii osmotice şi de menţinere a echilibrului acido-bazic. Produsele alimentare au un conţinut foarte mic de sodiu şi de aceea sodiul se introduce în alimente sub formă de sare de bucătărie, NaCl.

Unele componente se găsesc în produsele alimentare în cantităţi extrem de mici (iodul I, cuprul Cu, fluorul F), şi totuşi ele joacă un rol determinant în organism. Astfel, iodul este necesar pentru funcţionarea normală a glandei tiroide, cuprul pentru combaterea anemiei, fluorul pentru combaterea cariilor dentare.

Alte elemente, chiar în doze extrem de mici sunt foarte toxice pentru organism, ca de exemplu: plumbul Pb, zincul Zn, staniul Sn, arseniul As. Datorită acestui fapt, conţinutul acestora în alimente este strict reglementat sau chiar interzis.

Glucidele sunt substanţe de bază în alimentaţie. Ele sunt principalii componenţi ai produselor alimentare vegetale. Glucidele îndeplinesc în organism rol energetic şi plastic, de constituţie.

Necesarul de glucide pentru un adult variază între 300 – 500 g zilnic şi acesta este influenţat de natura muncii şi a funcţiilor metabolice.

Cele mai importante surse de glucide sunt: zahărul 99,8%, pâinea 50%, pastele făinoase 70 – 75%, leguminoasele uscate 50 – 60%.

Lipidele sunt substanţe care se găsesc atât în produsele alimentare vegetale cât şi animale şi îndeplinesc în organism rol energetic şi plastic. Cele mai importante surse alimentare de lipide sunt: untul şi margarina 80 – 85%, smântâna 20%, slănina 70%, uleiurile vegetale 99 – 99,8%, nucile şi alunele 40 – 60%.

Necesarul de lipide pentru un adult variază între 50 şi 120 zilnic şi acesta este influenţat de vârstă, anotimp şi munca prestată.

Proteinele joacă un rol important în procesele vitale ale organismului îndeplinind rol plastic, substanţe de constituţie.

Proteinele animale din carne, lapte, ouă sunt superioare celor vegetale datorită prezenţei aminoacizilor esenţiali. Coeficientul de utilizare digestivă a proteinelor de origine animală este de 93 – 98%, pe când cel al proteinelor vegetale este de 66 – 88%, fiind cu atât mai redus cu cât alimentele sunt mai bogate în substanţe nedigerabile. În alimentaţie este necesar ca proteinele asociate să nu fie deficitare în acelaşi aminoacid.

Necesarul zilnic de proteine este cuprins între 100 şi 150 g, fiind influenţat de vârstă, condiţiile de muncă, starea de sănătate.

Acizii se găsesc în produsele alimentare, fie sub formă liberă (acizi anorganici şi organici), fie sub formă de săruri. Datorită prezenţei acizilor şi sărurilor lor, produsele alimentare au o reacţie acidă. Felul acizilor prezenţi în produsele alimentare depind de natura produselor. Atât în produsele vegetale cât şi în produsele animale, dintre *acizii anorganici* se întâlneşte acidul fosforic H_3PO_4, mai ales sub formă de săruri. În produsele vegetale predomină *acizii organici*: malic HOOC–CHOH–CH_2–COOH, citric HOOC–CH_2–C(OH)(COOH)–CH_2–COOH, tartric HOOC–CHOH–CHOH–COOH, oxalic HOOC–COOH, succinic HOOC–CH_2–CH_2–COOH etc., iar în produsele animale acidul lactic CH_3–CHOH–COOH. În compoziţia lipidelor sunt prezenţi acizii organici graşi, saturaţi şi nesaturaţi.

Prin prelucrarea şi păstrarea produselor alimentare, aciditatea se poate mări datorită unor transformări biochimice dorite sau nedorite. Astfel, prin murarea

legumelor se acumulează acid lactic, prin oţetirea vinului creşte conţinutul de acid acetic, iar prin râncezirea grăsimilor creşte conţinutul de acizi graşi.

Vitaminele sunt necesare în alimentaţie pentru a asigura desfăşurarea normală a metabolismului. Unele vitamine sunt solubile în grăsimi (liposolubile): vitamina A (antixeroftalmică), D (antirahitică), E (antisterilică), K (antihemoragică) etc. Alte vitamine sunt solubile în apă (hidrosolubile): B_1 (antineuritică), B_2 (pentru creştere), B_6 (antipelagroasă), B_{12} (antianemică), C (antiscorbutică). Ele sunt luate de organism din produsele alimentare animale şi vegetale. Alimentele proaspete sunt mai bogate în vitamine decât alimentele conservate. Vitaminele au un rol catalizator în numeroase procese biochimice din organismul uman şi în general nu pot fi sintetizate în acesta, ci trebuie introduse ca atare din afară.

Alături de aceşti nutrienţi, un rol deosebit în desfăşurarea reacţiilor biochimice din organism îl ocupă şi **hormonii** şi **enzimele**, care au rol de catalizatori-activatori ai reacţiilor celulare şi agenţi antioxidanţi. Aceste substanţe au o structură foarte variată şi complexă, rolul fiind esenţial plastic, deci de formare a ţesuturilor noi şi înlocuire a celor uzate.

Alimentaţia implică atât *mecanisme fiziologice*, cât şi *psihologice*.

Mecanismele fiziologice sunt declanşate de stimuli metabolici şi sunt influenţate de stimuli psihosenzoriali. Stimulii metabolici determină mecanisme glucostatice, lipostatice, aminostatice şi termostatice. Stimulii psihosenzoriali sunt legaţi de natura alimentului şi de senzaţiile determinate de ingerarea lor.

Mecanismele psihologice influenţează "comportamentul alimentar" al omului. Satisfacerea nevoilor alimentare dă senzaţia de confort psihic şi de bună dispoziţie. Alimentul nu satisface numai nervii psihologici, ci are rol în echilibrul nervos al omului, în comunicarea interumană, ca factor antistres.

Este necesar să se facă unele precizări privind *două cazuri particulare,* când pot fi considerate alimente şi :

– unele substanţe produse de microorganisme (prin biotehnologie), care sunt încă puţin utilizate, dar interesul pentru acesta este în creştere;

– unele substanţe pure, obţinute de industria agro-alimentară sau chimică: zahărul, alcoolul, vinul, berea etc.

10.3 Caracteristicile principalilor nutrienţi ai alimentelor

Nutrienţii ca substanţe de bază ai alimentelor intră în compoziţia acestora şi permit omului să supravieţuiască şi să se reproducă. Nutrienţii principali, după cum s-a precizat, sunt compuşi chimici cu structură diferită, reprezentaţi de glucide, lipide, protide, vitamine, substanţe minerale şi apă. Se vor prezenta glucidele, lipidele şi protidele.

10.3.1 Glucidele

Glucidele se mai numesc şi hidraţi de carbon cu formula generală $(CH_2O)_n$ care au gust dulce, conţin grupări –OH şi funcţiuni carbonilice (aldehide şi cetone). Derivaţii glucidelor pot conţine şi grupări acide (acizi gluconici, glucoronici, zaharici) sau aminice (aminoglucide).

După comportare la hidroliză, glucidele se clasifică în oze şi ozide.

Ozele, denumite şi monoglucide sau monozaharide sunt glucide simple, care nu pot fi hidrolizate.

Denumirea monoglucidelor se face prin adăugarea sufixului -ză la numărul atomilor de carbon din moleculă, indicat prin rădăcina de origine greacă: tri- , tetra- , penta- , hexa-, ca de exemplu: trioză, tetroză, pentoză, hexoză.

După natura grupelor hidroxi-carbonilice, care sunt conţinute în molecule, ozele se clasifică în aldoze şi cetoze, cu mai multe grupări hidroxil (–OH) şi o grupă aldehidică ($-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$) sau cetonică ($>C=O$).

Cele mai importante *monozaharide* sunt **glucoza**, **fructoza** şi **galactoza** a căror formule sunt prezentate în figurile 10.2, 10.3 şi 10.4.

În realitate, moleculele zaharidelor au o configuraţie ciclică rezultată prin adiţia uneia dintre grupele (–OH) la grupa carbonil, rezultând un ciclu de cinci sau şase atomi, dintre care unul de oxigen (ciclul furanozic, respectiv piranozic). În acest fel, dispare grupa carbonil şi una din grupele (–OH), în schimb apare o nouă grupă (–OH) (din fosta grupă carbonil), mai reactivă decât celelalte, numită *OH glicozidic*.

Sunt posibile două orientări ale acestei grupe faţă de planul ciclului. Izomerii respectivi (*anomeri*) se notează cu α, respectiv β, figura 10.5 (a,b).

În mod convenţional, zaharidele se împart în două serii **D** şi **L**, după configuraţia penultimului atom de carbon, figura 10.5 (c, d).

Caracteristicile glucozei sunt următoarele: este o aldohexoză, optic activă (dextrogiră), prezintă proprietăţi reducătoare, reduce sulfatul de cupru $CuSO_4$ la oxid cupros Cu_2O, din soluţia Fehling (soluţie 0,1 n de tartrat dublu de sodiu şi potasiu $C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$ sau sarea Seignette, în amestec cu soluţie 0,1 n de $CuSO_4$ şi NaOH în exces), este fermentată de drojdii, bacterii, mucegaiuri, intră în structura maltozei, zaharozei, lactozei, amidonului, celulozei şi glicogenului.

Caracteristicile fructozei sunt: este o cetohexoză, optic activă (levogiră), prezintă proprietăţi reducătoare, (reduce soluţia Fehling), este fermentată de drojdii, bacterii şi mucegaiuri, intră în structura zaharozei, insulinei.

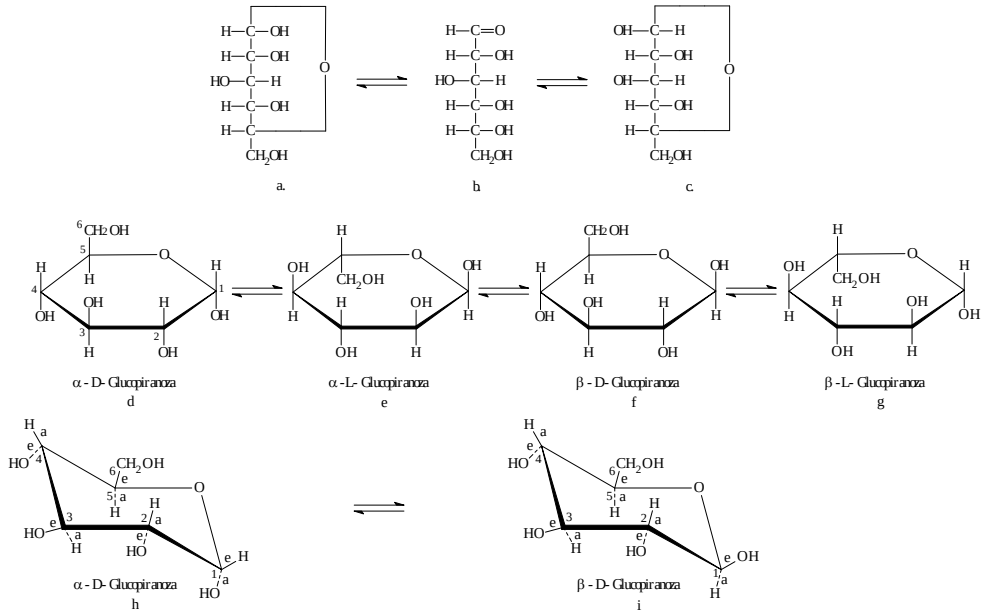


Fig.10.2 Formule de structură pentru molecula de glucoză:a. ciclică α; b. liniară; c.ciclică β ; d. - g . "baie" α - β (D-L); h., i. "scaun" α - β (D)

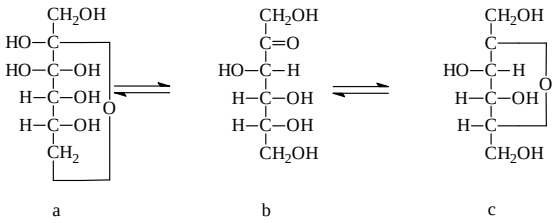


Fig.10.3 Formule de structură pentru molecula de fructoză: a. ciclică α; b. liniară ; c. ciclică β

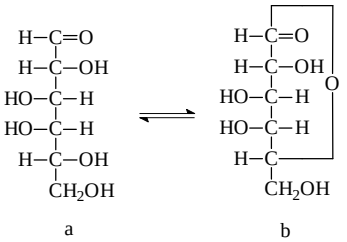


Fig.10.4 Formule de structură pentru molecula de galactoză: a. liniară; b. ciclică α

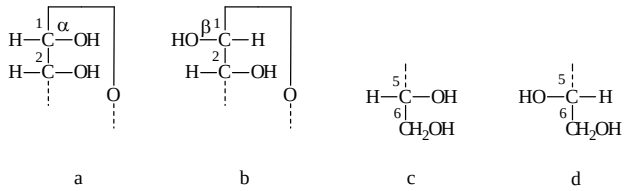


Fig.10.5 Formule generale pentru izomeri: a. α ; b. β ; şi serii optic active: c. ***D*** ; d. ***L***

Deosebirea dintre glucoză şi fructoză constă în faptul că la glucoză gruparea carbonil este la carbonul "unu" (aldoză), iar la fructoză gruparea carbonil este la carbonul "doi" (cetoză). Acest tip de izomerie este numită *epimerie.*

Caracteristicile galactozei sunt: este o aldohexoză, optic activă (dextrogiră), nu se găseşte liberă, numai în formă combinată în lactoză.

Ozidele sunt glucide care hidrolizează dând naştere la zaharuri mai simple şi în final la monoglucide, oze.

Ozidele se clasifică în *halozide,* având în moleculă monoglucide identice şi *heterozide* având în moleculă, o componentă glucidică şi o componentă neglucidică (numită aglicon).

Halozidele la rândul lor sunt formate din:

– *oligoglucide* cu două (zaharoză, lactoză, maltoză, celobioză), cu trei (rafinoza) sau mai multe monoglucide în moleculă;

– *poliglucide* (polizaharide):

– *unitare*: – glucozani (amidon, glicogen, celuloză);
– fructozani (inulina);
– galactani (agar-agar, geloza);

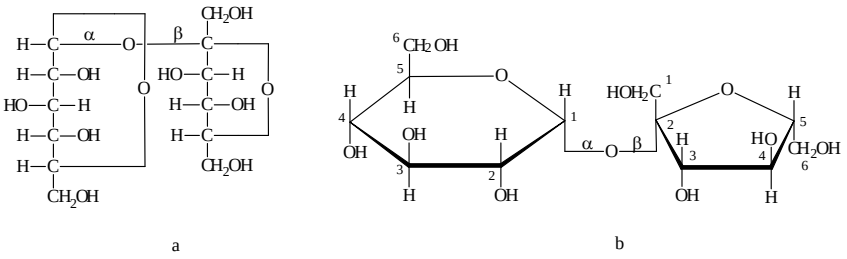
– *mixte:* – hemiceluloza, substanţe pectice, gumele, mucilagiile.

Heterozidele, au structură mult mai complexă, dintre care se pot aminti arbutina (în frunze, zmeura), amigdalina (seminţe şi fructe), sinigrina (muştarul negru), solanina (frunze şi tuberculi de cartofi).

Cele mai importante oligozaharide sunt **zaharoza**, **lactoza**, **maltoza** şi **celobioza**, ale căror formule şi proprietăţi se prezintă în continuare.

Zaharoza, rezultă prin unirea unei molecule de α glucoză cu o moleculă de β fructoză, şi eliminarea unei molecule de apă, prin legătura dicarbonilică, 1α - 2 β, adică prin eterificarea ambilor hidroxili glicozidici ai moleculelor de monoglucide, după cum se observă din figura 10.6, în care glucoza este în formă de ciclu piranozic, iar fructoza sub formă de ciclu furanozic.

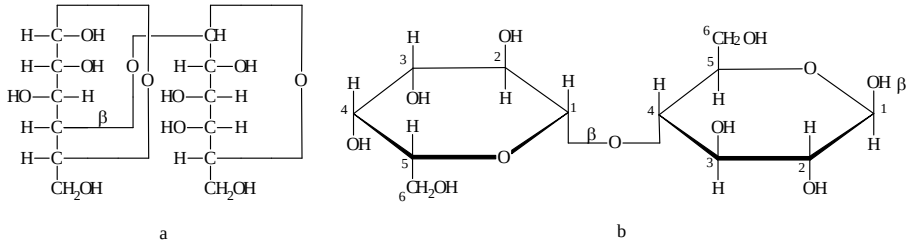
Zaharoza este o substanţă optic activă (dextrogiră), se găseşte în fructe, legume. Prin hidroliză acidă sau enzimatică se obţine un amestec de glucoză şi fructoză, *zahărul invertit* (levogir); zaharoza nu reduce soluţia Fehling.



a b

Fig. 10.6 Formule de structură pentru molecula de zaharoză:
a. ciclică; b. de perspectivă

Lactoza, rezultă din eterificarea hidroxilului alcoolic din poziţia (4) de la o moleculă de (+)glucoză cu hidroxilul glicozidic (1) de la o moleculă de β galactoză prin legătură monocarbonilică, ca în figura 10.7.

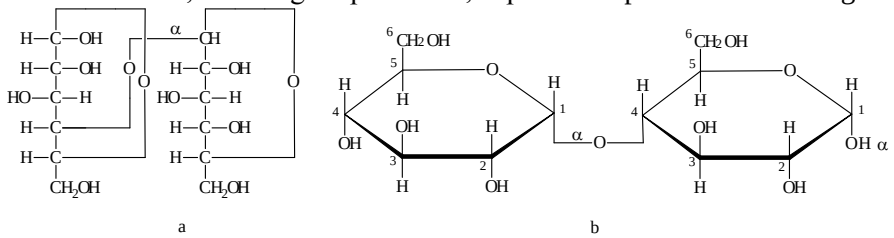


a b

Fig. 10.7 Formule de structură pentru molecula de lactoză:
a. ciclică; b. de perspectivă

Lactoza se caracterizează printr-o structură de glucopiranoză + β galacto-piranoză. Este o substanţă optic activă (dextrogiră), se găseşte în lapte, este hidrolizată enzimatic de lactază, reduce soluţia Fehling.

Maltoza, rezultă prin eterificarea hidroxilului glicozidic de la o moleculă de α glucoză cu hidroxilul alcoolic de la o altă moleculă de glucoză prin legătură monocarbonilică, 1α - 4 glucopiranozică, după cum se poate observa din figura 10.8.

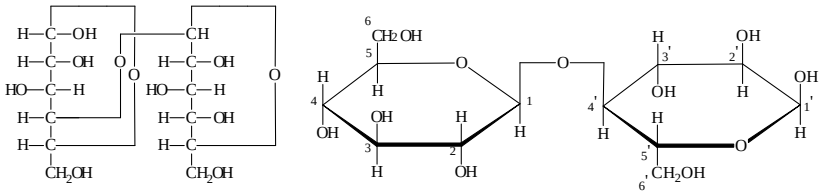


a b

Fig. 10.8 Formule de structură pentru molecula de maltoză:
a. ciclică; b. de perspectivă (anomerul α)

Maltoza este o substanţă optic activă (dextrogiră), se găseşte în orzul încolţit - malţ, este hidrolizată de enzima maltază la glucoză, reduce soluţia Fehling.

Celobioza, rezultă din eterificarea hidroxilului glicozidic de la o moleculă de β glucoză cu hidroxilul alcoolic de la o moleculă de glucoză, prin legătură monocarboxilică 1β - 4, glucopiranozică, după cum se observă din figura 10.9.



a b

Fig.10.9 Formule de structură pentru molecula de celobioză:
a. ciclică; b. de perspectivă (anomerul α)

Celobioza are structură şi proprietăţi asemănatoare cu ale maltozei, este o substanţă optic activă (dextrogiră), se găseşte în tulpinile plantelor, este hidrolizată de enzima celobiază, reduce soluţia Fehling.

Cele mai importante **polizaharide** sunt: *amidonul* (care are în moleculă circa 6000-36000 resturi de (+)-glucoză, un exemplu este prezentat în figura 10.10, a;

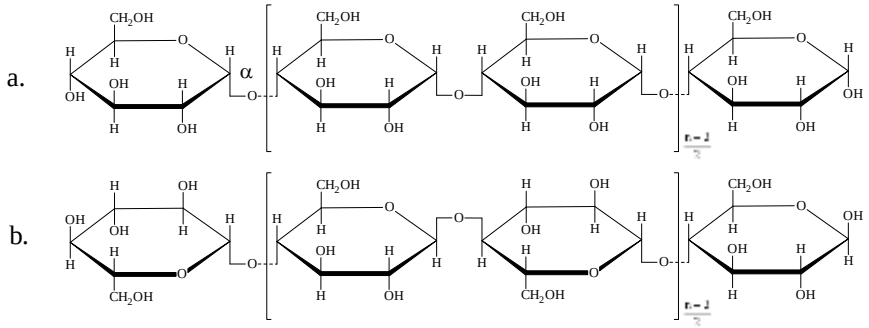


Fig.10.10 Formulă de structură a unui segment din molecula de:
a. amiloză; b. celuloză

se formează în părţile verzi ale plantelor ca un produs de fotosinteză din dioxid de carbon), *dextrinele* (rezultă prin hidroliza parţială a amidonului), *celuloza* (cu gradul de policondensare cuprins între 3000-12000 de (+)-glucoză, un exemplu este prezentat în figura 10.10,b.; formează pereţii celulelor vegetale) şi *glicogenul* (cu

resturi de (+)-glucoză cuprins între 2400-24000; este răspândit în regnul animal), un exemplu este prezentat în figura 10.11.

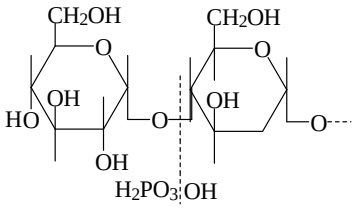


Fig.10.11 Formulă de structură a unui segment din molecula de glicogen

10.3.2 Lipidele

Lipidele, sunt substanţe naturale insolubile în apă, care se găsesc în toate ţesuturile vegetale şi animale. Sunt solubile în solvenţi organici (eter etilic, cloroform, benzen etc.).

Din punct de vedere chimic, lipidele sunt esteri ai acizilor graşi cu diferiţi alcooli.

Acizii graşi cu formula de bază $CH_3–(CH_2)_n–COOH$ în care **n** variază de la 2 la 24. Pot conţine legături simple (acizi graşi saturaţi) sau 1 - 3 legături duble (acizi graşi nesaturaţi).

Acizii graşi care intră în compoziţia alimentelor sunt prezentaţi în tabelele 10.1 şi 10.2.

Tabelul 10.1. *Caracteristicile fizice ale acizilor graşi saturaţi*

Denumirea acidului	Formula chimică	Starea de agregare	Răspândire
Butiric	$CH_3–(CH_2)_2–COOH$	lichid	grăsime din lapte, unt; miros urât
Capronic Caprilic Caprinic	$CH_3–(CH_2)_4–COOH$ $CH_3–(CH_2)_6–COOH$ $CH_3–(CH_2)_8–COOH$	lichid lichid lichid	unt de vacă, unt de capră, ulei de cocos; miros neplăcut de sudoare
Lauric	$CH_3–(CH_2)_{10}–COOH$	solid	ulei de cocos, grăsime din lapte
Miristic	$CH_3–(CH_2)_{12}–COOH$	solid	seu, ulei de peşte, lapte
Palmitic Stearic	$CH_3–(CH_2)_{14}–COOH$ $CH_3–(CH_2)_{16}–COOH$	solid solid	uleiuri vegetale, unt, seu, untură, unt de cacao

Tabelul 10.2 *Caracteristicile acizilor graşi nesaturaţi*

Denumirea acidului	Formula chimică	Numărul dublelor legături	Răspândire
Oleic	$CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$	1	În toate grăsimile vegetale şi animale.
Erucic	$CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_{11}–COOH$	1	Uleiul de rapiţă şi de muştar.
Linolic	$CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$	2	În toate grăsimile alături de acidul oleic.
Linoleic	$CH_3–CH_2–CH=CH—CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$	3	Uleiuri vegetale, în proporţie mare în uleiul de in şi cânepă.
Ricinoleic	$CH_3–(CH_2)_5–CH(OH)–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$	1	Uleiuri vegetale, în proporţie mare în uleiul de ricin.

După *constituţia* lor *chimică* lipidele se împart în lipide simple şi complexe.

Lipidele simple sunt esteri ai acizilor graşi cu glicerină, numite *gliceride*, esteri ai unor alcooli aciclici hidroaromatici cu acizi graşi superiori numiţi *ceride* sau esteri ai unor alcooli monovalenţi hidroaromatici cu acizi graşi, numite *steride*.

Gliceridele după numărul grupărilor hidroxil esterificate sunt mono, di sau trigliceride, după felul acizilor graşi sunt gliceride simple sau mixte, iar în funcţie de origine sunt gliceride animale şi vegetale.

Ceridele se clasifică în funcţie de origine: vegetale (frunze, flori şi fructe) sau animale.

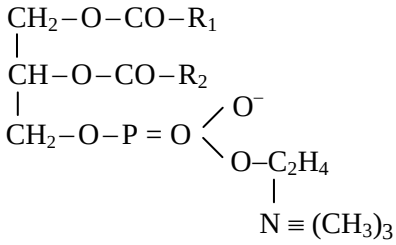
Steridele în funcţie de origine se clasifică în fitosterine (în plante), zoosterine (colesterina din animale) şi mycosterine (drojdii, mucegaiuri).

Lipidele complexe conţin în molecula lor, pe lângă acizi graşi esterificaţi cu alcooli, şi alte componente ca: acid fosforic, aminoalcooli, glucide etc. Din această clasă fac parte *fosfatidele* (lipide fosforilale) cum sunt, *lecitinele* (formate din glicerină, acizi graşi, acid fosforic şi bază azotată numită colină sau hidroxidul de 2-hidroxietil-trimetilamoniu; se găsesc în gălbenuşul de ou, creier, măduvă, lapte, sânge), *cefalinele* (în locul bazei azotate, colina este colamina sau etanolamina; se găsesc în creier, plămâni, seminţe oleaginoase), *sfingomilinele* (sfingozină adică un alcool diamino nesaturat cu 18 atomi de carbon, acid fosforic, colină şi cu o singură moleculă de acid gras; se găseşte în tuberculi, seminţe de păioase) şi *cerebrozidele* (lipide nefosforilate).

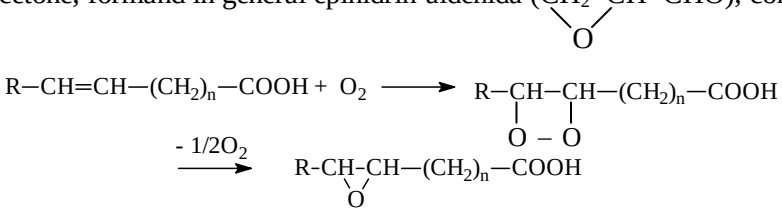
Formulele unor componenţi ai lipidelor complexe sunt:

Colina: $[HO–CH_2N^+(CH_3)_3]HO^-$ (10.1)

Colamina: $HO–CH_2–CH_2–NH_2$ (10.2)

Lecitina:  (10.3)

Lipidele simple sau gliceridele se hidrogenează, adică trec în acizi graşi sub acţiunea hidrogenului, se caracterizează prin indice de aciditate (mg hidroxid de potasiu KOH, necesar pentru neutralizarea acizilor graşi din 1g grăsime) şi indice de iod (g iod I_2 absorbit de hidrocarburile nesaturate din 100 mg grăsime). De asemenea, sub acţiune oxigenului, acizii graşi din grăsimi sunt oxidaţi la aldehide şi cetone, formând în general epihidrin-aldehida ($CH_2–CH–CHO$), conform reacţiei:

 (10.4)

10.3.3 Proteidele

Proteidele sunt substanţe organice, solubile sau insolubile în apă, cuaternare, formate din carbon, hidrogen, oxigen şi azot, cu structură complexă şi masă moleculară mare.

Proteidele se clasifică în *haloproteide* (conţin aminoacizi pe care-i pun în libertate prin hidroliză) şi *heteroproteide* sau proteine conjugate, care conţin o componentă proteică şi una neproteică, grupare prostetică.

Haloproteidele, în funcţie de numărul aminoacizilor, sunt *monopeptidice* sau *aminoacizi* alifatici (mono-, diacizi), aromatici (fenilalanina, tirozina), heterociclici (histidina, triptofanul şi prolina), *peptide* (cu 2 - 30 aminoacizi) şi *proteine* (cu peste 30 de aminoacizi în moleculă). Peptidele la rândul lor, sunt oligopeptide (cu 2 - 4 aminoacizi în moleculă cum ar fi carmozina), polipeptide (cu 5 - 30 aminoacizi în moleculă, cum ar fi insulina).

Tabelul 10.3 *Clasificarea proteinelor. Proprietăţi de răspândire*

Clasa	Proprietăţi	Răspândire
Prolamine	Masa moleculară mică (2000 - 4000) Solubile în apă şi acizi diluaţi Au caracter puternic bazic Nu coagulează prin încălzire Nu hidrolizează sub acţiunea pepsinei	*Proteine animale* Somn: Salmina Morun: Sturina Crap: Ciprina Scrumbie: Clupeina
Histone	Structură mai complexă decât protaminele, solubile în apă. Au caracter bazic. Reprezintă componentul principal al hemoglobinei. Formează partea proteică din nucleoproteide.	*Proteine animale* Hemoglobina: globina Nucleoproteide
Prolamine sau gliadine	Insolubile în apă. Solubile în acizi, alcalii diluate şi alcool 70–90%. Au caracter acid.	*Proteine vegetale* Grâu: gliadina Porumb: zeina Orz: hordeina
Gluteline	Insolubile în apă, solubile în soluţii saline neutre şi în alcooli. Au caracter acid.	*Proteine vegetale* Se găsesc asociate cu prolaminele în seminţele cerealelor. Glutenul din făină de grâu este un amestec de gliadină şi gluteină.
Albumine	Solubile în apă, în soluţii saline diluate. Precipită cu soluţii saturate de sulfat de amoniu $(NH_4)_2SO_4$, diferenţiindu-se prin aceasta de globuline. Coagulează la cald 70 – 85^oC. Prin hidroliză pun în libertate aproape toţi aminoacizii în afară de glicocol. Au caracter neutru	Lapte: lactalbumină Ou: ovalbumină Sânge:serumalbumină Muşchi: mioalbumină Grâu, orez, secară: leucozina Mazăre: legumelina Fasole: faseolina
Globuline	Au masă moleculară mare (peste 100000). Insolubile în apă distilată, solubile în soluţiile diluate de săruri neutre. Prin hidroliză pune în libertate glicocol. Precipită cu o soluţie semisaturată de sulfat de amoniu, putându-se separa de albumine. Caracter slab acid.	Muşchi: miozina Sânge:serumglobulina Ou: ovoglobulina Lapte: lactoglobulina Sânge: fibrinogen Mazăre,linte: legumina
Scleropro-teine	Se dizolvă prin fierbere cu apa- Colagene. Nu se dizolvă prin fierbere cu apa- Cheratine. Cheratinele conţin sulf. Nu sunt hidrolidizate de enzimele proteolitice (nu au valoare alimentară). Au rol de susţinere în organismele animale. Au proprietăţi mecanice bune.	Proteinele scheletului Oase, tendoane, cartilaje (colagene, elastine). Păr, unghii, coarne, lână - (cheratine).

Denumirea de proteină vine de la cuvântul grecesc *protos*, care înseamnă cel *"dintâi"*. Sunt cele mai importante dintre toate substanţele prezente în organismele vii. Sunt substanţe cuaternare, formate din carbon, hidrogen, oxigen şi azot, cu structură complexă şi masă moleculară mare, peste 1000 care prin hidroliză se transformă în alfa-aminoacizi. Unele proteide conţin şi sulf, fosfor, fier şi cupru.

Proteinele se transformă în peptone şi albumoze, care sunt substanţe proteice intermediare (utilizate pentru maturarea cărnii şi a brânzeturilor). În continuare, peptonele se pot transforma succesiv în polipeptide, peptide şi final în aminoacizi.

Clasificarea proteinelor cu proprietăţile lor este prezentată în tabelul 10.3.

Heteroproteidele, în funcţie de natura grupei prostetice, sunt *fosfoproteide* (cu H_3PO_4, cum este cazeina din lapte, vitelina din gălbenuşul de ou etc.), *cromoproteide* şi *metaloproteide* (cu substanţe colorante sau cu ioni de metale, cum sunt hemoglobina din sânge, mioglobina din muşchi, cloroplastina din frunze etc.), *glicoproteide* şi *mucroproteide* (mucopolizaharide), *lipoproteid*e (în plasmă şi lapte), *nucleoproteide* (acizi nucleici, componenţi ai nucleelor celulelor animale şi vegetale).

Un fragment dintr-un lanţ polipeptidic se poate observa în figura 10.12.

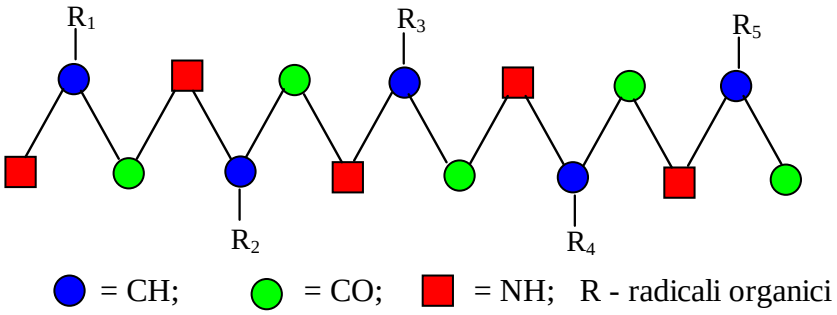


Fig. 10.12 Fragment dintr-un lanţ polipeptidic

10.4 Clasificarea tehnologiilor de prelucrare a alimentelor

Ţinând cont de cele prezentate, se constată că nici un aliment nu conţine toţi nutrienţii necesari susţinerii vieţii, de aici *noţiunea de raţie alimentară echilibrată*, care trebuie să includă alimentele complementare din punct de vedere nutritiv.

În funcţie de ponderea unor nutrienţi principali (proteine, glucide, lipide) şi valoarea nutriţională (numărul de calorii pe gram de aliment) tehnologiile de prelucrare a alimentelor de origine vegetală sau animală se referă la următoarele categorii de alimente:

1. Carne, peşte şi ouă, alimente preponderent proteice.
2. Lapte şi produse lactate, alimente preponderent proteice.
3. Uleiuri vegetale şi grăsimi animale, alimente preponderent lipidice.
4. Cereale, alimente preponderent glucidice-amidon.
5. Legume proteice sau lipide, leguminoasele.
6. Legume verzi şi fructe, alimente preponderent glucidice cu moleculă mică.
7. Zahăr şi produse zaharoase, alimente preponderent glucidice.
8. Băuturi alcoolice şi răcoritoare, alimente preponderent glucidice cu moleculă mică.

Prin transformarea de către organismul uman a unei unităţi de masă de un kilogram din diferitele alimente se obţine o cantitate de căldură corespunzătoare, numită *valoare calorică* a alimentelor, după cum se poate vedea în tabelul 10.4.

Tabelul 10.4 *Căldura şi energia eliberată de unitatea de masă pe aliment*

Aliment [1 Kg]	Căldura şi energie [Kcal/Kg]
Zahăr	4000
Carne vacă	1500
Pâine	2200 - 2400
Lapte	635
Produse de franzelărie	3000
Biscuiţi şi produse de patiserie	5000
Paste făinoase	4000

Studiile efectuate au arătat că organismul uman consumă energia în funcţie de vârstă, diferite activităţi efectuate şi anotimp. Astfel, s-a constatat că necesarul de energie al unei femei este mai mic decât cel al unui bărbat, în special datorită deosebirii de greutate, dar în general metabolismul întreţinerii ţesuturilor adipoase, care consumă mai puţină energie, decât cel necesar întreţinerii (reînnoirii) ţesutului muscular format din protide. De aceea, în general, organismul feminin consumă mai puţină energie pe Kg/corp, decât cel masculin, acesta fiind mai bogat în ţesuturi adipoase.

Corespondenţa valorii energetice dintre diferitele alimente se poate observa din figurile 10.13. şi 10.14.

În continuare se vor prezenta câteva dintre tehnologiile alimentare mai importante.

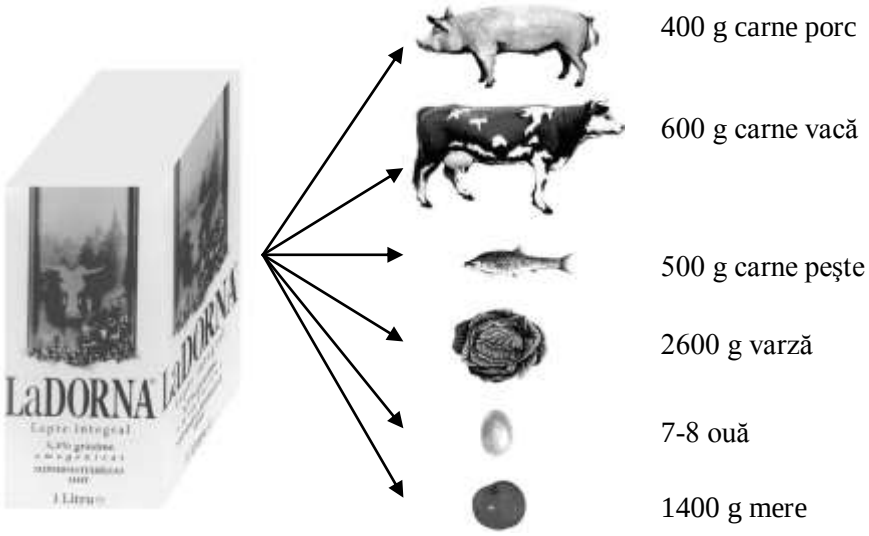


Fig.10.13 Corelaţia dinte valoarea energetică a unui litru de lapte cu a altor alimente

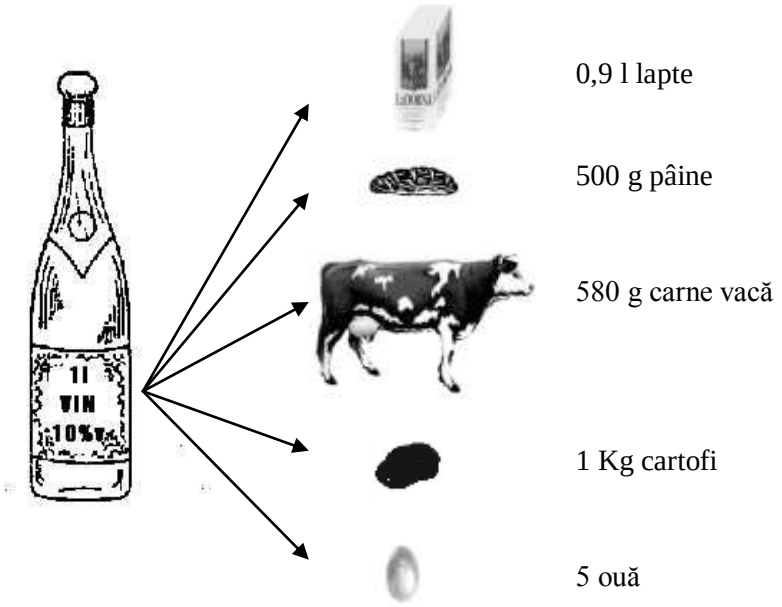


Fig. 10.14 Corelaţia dinte valoarea energetică a unui litru de vin cu a altor aliment

11. TEHNOLOGIA CĂRNII ŞI A PRODUSELOR DIN CARNE

11.1 Consideraţii generale

Carnea pentru consum se obţine de la animalele furnizoare de carne, taurine, porcine şi ovine.

Rasele de **taurine** existente în ţara noastră pot fi clasificate după următoarele criterii: *provenienţă* (locale sau importate), *gradul de ameliorare* (primitive, ameliorate şi perfecţionate) şi *caracterul producţiei* (de lapte, de carne, mixte). De obicei, clasificarea se face luând în considerare criteriul de provenienţă în care se includ şi celelalte două. Din rasele locale fac parte rasele primitive (Sură de stepă şi de munte sau Mocăniţa) şi ameliorate (de lapte, ca Roşia dobrogeană şi mixte ca Bălţată, Brună şi Pinzgau de Transilvania). Rasele importate cuprind rasele de lapte (Friză, Roşie: daneză, de stepă, brună letonă, estoniană, poloneză, olandeză şi Jersey), de carne (Hereford, Santa-Getruda, Aberdeen Angus, Charolaise) şi mixte (Simmental, Schwyz, Pinzgau, Costroma, Rec-Poll).

Structura în perspectivă a raselor de taurine va fi redusă la trei rase principale, şi anume: Bălţată românească 45% (Transilvania, Banat şi Crişana), Brună 30% (Maramureş şi regiunea subcarpatică şi colinară din Oltenia, Muntenia şi Moldova) şi Friză 25% (sudul Olteniei, Munteniei, Dobrogea şi nordul Moldovei).

Rasele de **porcine** se clasifică după mai multe criterii, printre care mai importante sunt: locul de formare şi tipul morfoproductiv. După *locul de formare* se întâlnesc rase locale: primitive (Stocli sau Băltăreţ şi Palatin), ameliorate (Bazna, Negru de Ştei, Alb de Banat, Românesc de carne, Mangaliţa) şi importate (Marele Alb sau Chester-White, Alb mijlociu, Cornwall sau Marele negru, Landrace, Berk, Edelschwein, Pietrain, Duroc, Hampshire, Wassex-Saddleback). După *tipul morfoproductiv* rasele se clasifică în rase: de carne (Landrace, Marele Alb sau Chester-White, Edelschwein, Cornwall, Românesc de carne, Pietrain, Duroc, Hampshire, Wassex-Saddleback), de grăsime (Mangaliţa) şi mixte (Alb mijlociu, Alb de Banat, Bazna şi Berk).

Structura actuală a porcinelor din ţara noastră ne arată că aproximativ 90% din efectivele de porcine sunt reprezentate de animalele din rasa Marele alb, Landrace şi metişii lor. În perspectivă se prevăd următoarele ponderi în efectivul de porcine: Marele alb 43,1%, Landrace 21,1%, Hampshire 4%, Duroc 4%, alte rase pentru metisare 4,6%.

Clasificarea raselor **de ovine** se poate face după origine, caractere morfologice, aptitudini zoo-economice, caracterul producţiei piloase (lâna), gradul de ameliorare etc.

Ţinând seama de *locul de formare* şi de *fineţea lânii*, rasele din România pot fi clasificate în rase locale: cu lână fină (Merinos de Palas, Merinos Transilvănean şi Spancă), cu lână semifină (Ţigaie), şi cu lână groasă (Ţurcană) şi rase importate: cu lână fină (Merinos: australian, caucazian, Landschaf şi de Stavropol).

Structura în perspectivă a raselor de ovine va fi următoarea: ţigaie 34%, merinos 34%, rase pentru lână grosieră şi pielicele 32%.

Calitatea animalelor este influenţată de următorii factori: specie, rasă, sex, vârstă, condiţii de întreţinere, alimentaţie şi selecţie. Aceşti factori determină conformaţia, greutatea animalului, randamentul şi indicii de recuperare la sacrificare.

Conformaţia (gradul de dezvoltare a regiunilor şi segmentelor corporale care au contribuţia ponderală în producerea cărnii de calitate superioară), constituie un criteriu important al calităţii animalelor destinate tăierii, în special pentru bovine.

Greutatea animalelor se stabileşte prin cântărire, după un "post" de 12 ore sau în cazul în care nu se face "post", prin aplicarea scăzământului de transport (calou).

Randamentul de carne, η_{carne}, este raportul dintre greutatea netă a carcasei G_n şi greutatea animalului viu G_v. Randamentul depinde de specie, rasă, vârstă, starea de îngrăşare, oboseală, stare de agitaţie, precum şi de intervalul de timp între ultima furajare şi sacrificare, ce determină starea de plenitudine a tractusului digestiv:

$$\eta_{carne} = \frac{G_n}{G_v} * 100 \qquad (11.1)$$

La bovine, η_{carne} depinde de vârstă, calitate. La porcine, η_{carne} depinde de grupa de greutate, calitate, tipul de prelucrare (opărire integrală sau jupuire). La ovine, η_{carne} depinde de felul acestora (batali, oi, capre adulte, miei îngrăşaţi 30 kg, tineret ovin îngrăşat 20 –30 kg, miei reformaţi) în raport cu calitatea ovinelor.

Randamentele *normate* se definesc în funcţie de tipul, calitatea şi grupa de greutate, reglementate prin STAS.

Indicii de recuperare, S, se referă la cantitatea de organe şi subproduse, care se recuperează:

$$S = G_v * \frac{I_r}{100} \quad (11.2)$$

$$S = N_c * I_r \quad (11.3)$$

unde: I_r este indicele de recuperare, N_c numărul de capete, ceilalţi termeni au semnificaţiile deja cunoscute.

Unităţile destinate tăierii şi prelucrării animalelor în vederea obţinerii atât a cărnii şi a grăsimilor ca produs principal, a preparatelor, conservelor şi semiconservelor, ca produse derivate, cât şi a unor produse secundare alimentare, tehnice şi furajere se numesc *întreprinderi sau unităţi de industrializare a cărnii*.

După capacitatea de producţie şi profil aceste unităţi se clasifică astfel:

- combinate de carne;
- abatoare;
- fabrici de preparate din carne;
- fabrici de conserve din carne;
- fabrici de semiconserve din carne;
- fabrici de produse crude uscate;
- fabrici de preparate culinare congelate;
- antrepozite frigorifice.

Capacitatea de producţie $\boldsymbol{C_p}$, a unei *unităţi de industrializare* a cărnii, reprezintă producţia ce se poate realiza în condiţiile folosirii depline, intensive şi extensive, a fondurilor fixe productive şi se determină prin utilajele sau instalaţiile la care se execută cele mai importante operaţii tehnologice.

Regula generală de calcul a capacităţii de producţie C_p este:

$$C_p = K_s * T_d * I_u \quad (11.4)$$

unde: K_s este o mărime caracteristică tehnico-productivă a verigii de bază, T_d fondul de timp maxim disponibil în zile sau ore, I_u indicatorul de utilizare intensivă.

Capacitatea de producţie este determinată de utilajele tehnologice, suprafeţele de producţie, fondul de timp disponibil (timpul de utilizare a utilajelor şi a suprafeţelor de producţie, în zile sau ore), calitatea materiei prime şi a produselor finite, structura sortimentului de fabricaţie, organizarea producţiei şi a muncii, normarea muncii.

Interdependenţa dintre diferiţi factori şi capacitatea de produţie este arătată în figura 11.1.

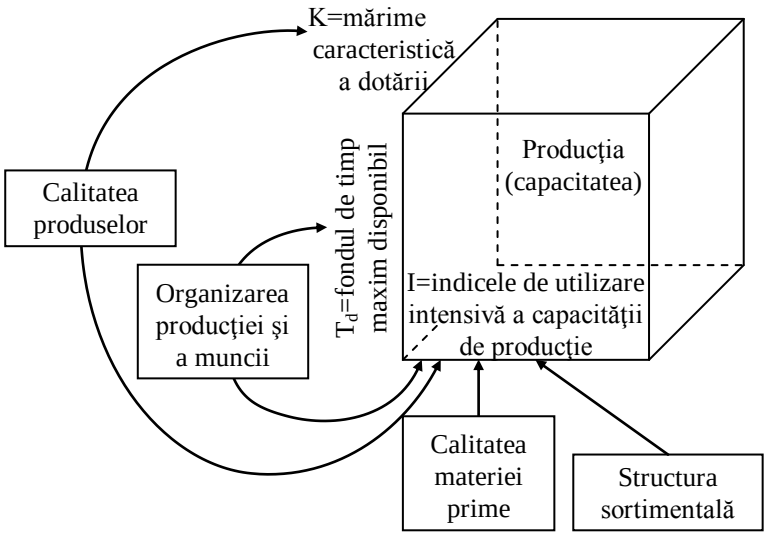


Fig. 11.1 Corelaţia dintre diverşi factori şi capacitatea de producţie

La fundamentarea calculelor pentru capacitatea de producţie, indicatorul de utilizare extensivă trebuie să exprime *fondul de timp maxim* disponibil pentru funcţionarea utilajului şi folosirea clădirilor de producţie, în decursul unui interval de activitate. Fondul de timp maxim este determinat de fondul de timp *calendaristic* (timpul maxim necesar, posibil în decursul unei perioade de timp, în zile sau ore), *nominal* (timpul în care fiecare întreprindere programează funcţionarea utilajelor şi suprafeţelor de producţie, în zile sau ore), *disponibil* (timpul în care se poate asigura folosirea utilajelor şi suprafeţelor de producţie, în zile sau ore), *efectiv* (timpul în care utilajele şi suprafeţele de producţie sunt folosite în mod efectiv, în zile sau ore).

De asemenea, între calitatea materiilor prime, a produselor finite şi capacitatea de producţie există o strânsă corelaţie, după cum se observă în figura 11.2.

Influenţa calităţii materiilor prime se manifestă prin conţinutul în substanţe utile şi neutile, însuşirile tehnologice ale materiilor prime, producţia de deşeuri şi rebuturi, variabilitatea calităţii materiilor prime, care generează necesitatea unor adaptări, modificări, reglări ale echipamentelor de producţie corespunzător tehnologiilor aplicate.

Influenţa calităţii produselor finite asupra capacităţii de producţie se manifestă prin conţinutul în substanţe utile, calitatea produsului, în sensul că pe măsură ce cresc exigenţele pe care le ridică pe plan calitativ un produs, se intensifică corespunzător şi procesul de prelucrare, deci se solicită mai intens capacitatea de

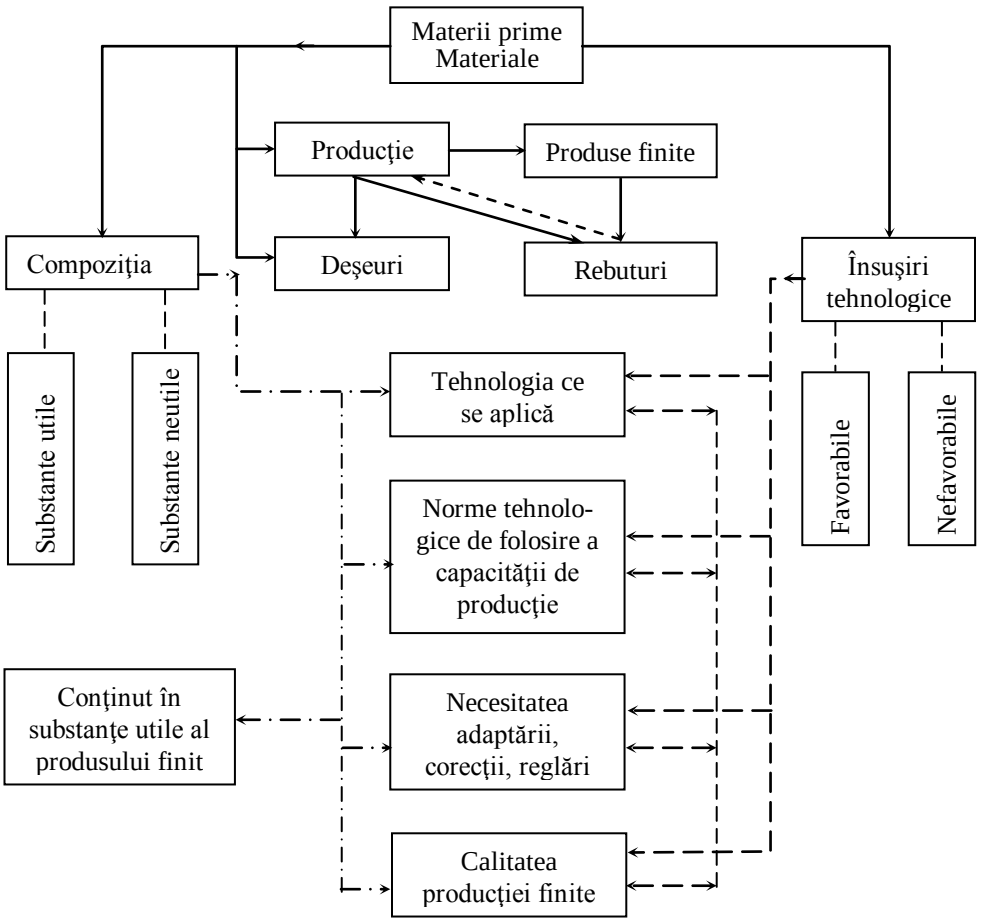


Fig. 11.2 Corelaţia dintre calitatea materiilor prime, finite şi capacitatea de producţie

producţie şi, prin urmare, performanţele iniţiale ale utilajelor se modifică corespunzător. Mărimea capacităţii de producţie, gradul de utilizare a utilajelor depind şi de sortimentul producţiei planificate.

În ceea ce priveşte influenţa organizării producţiei şi a muncii, trebuie să se ia în considerare gradul de specializare şi nivelul de cooperare realizat, condiţiile în care se realizează pregătirea materiilor prime şi materiale, timpul de pregătire şi finalizare a procesului de producţie, timpul pentru operaţiile de întreţinere şi reparaţii.

Capacitatea de producţie C_p, pentru *fabricile de preparate din carne*, se stabileşte considerând veriga conducătoare, secţia de afumare la rece:

$$C_p = V_u * I_s \frac{T_d}{t_c} \quad (11.5)$$

unde: V_u este volumul util al afumătoriilor reci, în m^3, I_s încărcarea specifică, în t/m^3 (se consideră circa 0,1 t/m^3), T_d timpul maxim disponibil, stabilit pentru un regim de 24 ore/zi (6240 ore/an), t_c durata medie a unei şarje, care se ia 38 ore.

Capacitatea de producţie C_p , pentru *fabricile de conserve şi semiconserve din carne,* se calculează considerând drept verigă conducătoare secţia de prelucrare termică, respectiv utilajul folosit la sterilizare sau pasteurizare:

$$C_p = V_u * I_s \frac{T_d}{t_c} \quad (11.6)$$

unde: V_u este volumul util al autoclavelor, în m^3, L_s încărcarea specifică a autoclavei, în t/m^3 (se ia circa 0,25 t/m^3), T_d fondul de timp disponibil de 4160 ore/an (T_d la un regim de lucru de 16 ore), t_c durata medie de sterilizare (se stabileşte ca medie ponderată, în funcţie de structura sortimentelor planificate; se are în vedere şi timpul de creştere a temperaturii, precum şi timpul de răcire).

11.2 Tehnologia prelucrării animalelor în abator

Tehnologia prelucrării iniţiale a animalelor include, în general, procese mecanice, diversele operaţii având particularităţi în raport cu specia, bovine, porcine, taurine etc. Principalele etape ale tehnologiei de prelucrare în abator, conform schemei de operaţii tehnologice din figura 11.3 sunt următoarele: *pregătirea* animalelor pentru tăiere, *suprimarea* vieţii animalului, *prelucrarea* iniţială, *prelucrarea* carcasei, *toaletarea* şi *fasonarea* carcasei, *cântărirea* şi zvân*tarea* carcasei, *prelucrarea* frigorifică.

Pregătirea animalelor pentru tăiere constă în: asigurarea regimului de odihnă (pentru refacerea echilibrului fiziologic perturbat mai ales din cauza transportului), examenul sanitar-veterinar (pentru stabilirea reală a grupei de animale), cântărirea (pentru stabilirea reală a randamentului şi aprecierea economică a rezultatelor tăierii) şi toaletarea (curăţirea mecanică şi spălarea animalelor cu apă la 28–30°C iarna şi 10–20°C vara) animalelor vii. Pentru suprimarea vieţii animalelor se utilizează metoda cu asomare (utilizarea de tranchilizante), trumatism bulbar, urmat de sângerare, sau prin sângerare directă. Prelucrarea iniţială a carcaselor constă în

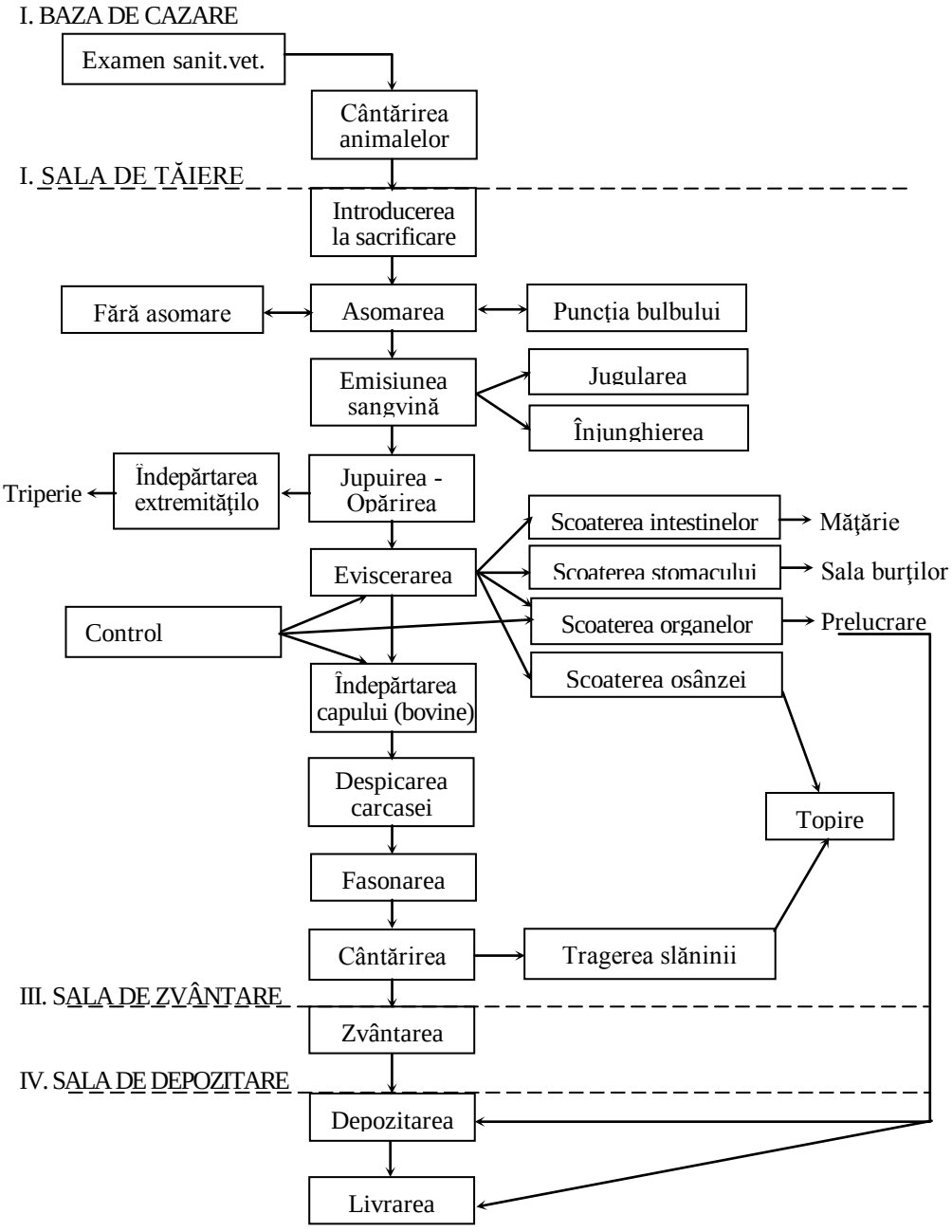


Fig.11.3 Schema operaţiilor tehnologice de tăiere a bovinelor şi porcinelor

jupuire, opărire, depilare, pârlire, răzuire de scrum, finisare sau fasonare prin polizare. Prelucrarea iniţiala a carcaselor se realizează prin eviscerare (scoaterea intestinelor, a stomacului, a organelor şi a osânzei), examen sanitar-veterinar, cântărirea carcasei. După prelucrarea iniţială a carcaselor, se efectuează o răcire rapidă pentru a evita acţiunea microorganismelor. Prelucrarea propriu-zisă a carcaselor înseamnă despicarea, tranşarea, dezosarea (desprinderea cărnii de pe oase), alesul (separarea flaxurilor, adică a ţesuturilor cu valoare alimentară redusă, tendoane, aponevroze, fasci de acoperire, cordoane vasculare şi nervoase) şi sortarea pe calităţi a cărnii. Aceste operaţii se execută în încăperi special amenajate, în care se realizează condiţionarea aerului, o temperatură de 8–10°C şi umiditate de 80%.

11.3 Tehnologia preparatelor din carne

Preparatele din carne pot fi clasificate în două mari grupe:

1. Preparate a căror compoziţie este tocătură.
2. Preparate din carne netocată.

În grupa praparatelor din carne cu *tocătură*, numite şi mezeluri, intră preparatele:

a. crude (cârnaţi: de porc, “Patricieni” şi de casă “Polar”);

b. pasteurizate: tobe (calitatea I, a II-a, din carne cap vită, de casă, presată, “Favorit” albă); caltaboşi (alb, “Banat”, “Sălaj", “Dîmboviţa”, “Muscel”); lebărvurşti;

c. afumate: cârnaţi (“Gherla”, de porc, "Patricieni" din carne de oaie);

d. afumate la cald şi pasteurizate: mezeluri proaspete (parizer, polonez, crenvurşti, safalade, frankfurter, extra, “Mureş” etc.);

e. afumate la cald, pasteurizate, afumate la rece: salam (italian, rusesc, vânătoresc, cracauer, torpedo, "Bucureşti", "Poiana", "Dumbrava"), cârnaţi (“Gutin”, “Harghita”, “Muntenia”, “Trandafir”, “Bicaz” şi “Ciaba”);

f. afumate la cald, pasteurizate, afumate la rece şi uscate: salam (de vară, "Caraiman", "Sibiu","Turist").

În grupa preparatelor din carne *fără tocătură*, intră preparatele:

a. sărate şi afumate: pastrama (de oaie, de porc, de vită), afumături (picioare de porc, costiţă, slănină, căpăţână de porc, ceafă, ciolane, coaste, jambon cu os şi fără os), muşchi file;

b. pasteurizate: slănină cu boia, şuncă presată;

c. pasteurizate şi afumate: muşchi ţigănesc.

11.4 Caracteristicile materiilor prime şi materiale

În procesul de fabricaţie a preparatelor din carne sunt necesare materii prime şi auxiliare.

Materia primă este carnea de bovine, porcine, ovine, slănina, coada de porc, organe şi subproduse de abator. După tăiere, ***carnea*** prospătă trebuie să păstreze, din punct de vedere *fizic*, calităţile organoleptice constante (culoare roz, miros plăcut şi gust bun), un pH = 5,1 – 5,4.

Compoziţia *chimică* a cărnii, a ţesutului muscular este următoarea: apă 65,0%, substanţe proteice 18,5% (miogen, globuline, mioglobuline, miozine, actine, toropomiozoine), substanţe extractive azotoase 1,7%, substanţe extractive neazotoase 0,9%, grăsimi 13% săruri minerale 0,9% (K, Na, Fe, Ca, Mg, P), vitamine (B_1, B_2, B_6, B_{12}).

Materiile auxiliare se introduc în compoziţia preparatelor din carne pentru:

a. Realizarea unor *însuşiri senzoriale* (gust, miros, culoare, elasticitate etc.)

Condimentele. Se folosesc în doze mici, pentru îmbunătăţirea gustului şi mirosului preparatelor din carne, contribuind astfel la stimularea apetitului şi procesului de digestie. Condimentele se prezintă sub forme diferite, după părţile plantelor de la care provin: fructe, muguri de flori, frunze, bulbi, coajă, rădăcini, fiecare avînd forma, gustul şi aroma caracteristică, datorită prezenţei unor uleiuri eterice, ce conţin în general hidrocarburi aromatice, terpenoide şi alcooli. Condimentele utilizate în producţia preparatelor din carne sunt: *piperul* (*Piper nigrum* cu 7,3% piperină şi ulei eteric), *nucşoara* (*Myristica fragrans*, cu 4–15% ulei eteric terpenoic), *enibaharul* (*Pimenta officinali*, cu 4,5% ulei eteric cu eugenol), *cuişoarele* (*Caryophylus aromaticu*, cu 5% ulei eteric cu eugenol), *coriandrul* (*Coriandrum sativum*, cu 1% ulei eteric, gust aromat şi plăcut), *ghimbirul* (*Zingiber officinale*, cu 1,5–3,5% ulei eteric cu zingiberen şi gingerol), *maghiranul* (*Mayorana hortensis*, cu 1,2% ulei eteric cu terpinen), *cimbrul* (*Satureia hortensis*, cu 0,09–0,1% ulei eteric cu carvacrol, cimol şi terpenoide), *cimbrişorul* (*Tymus vulgaris*, cu 1–2,6% ulei eteric cu timol), *chimionul* (C*uminum gyminum*, cu 2,15% ulei eteric camforos), *chimenul* (C*arvum carvi* cu 0,2% ulei eteric cu carvonă şi carven), *foile de dafin* (*Laurus nobilis*, cu 2–4% ulei eteric cu cineol), *ceapa* (*Alium cepa*, în stare proaspătă şi preparată culinar prin prăjire, dunstuire sau fierbere, cu 0,025–0,09% ulei eteric cu disulfura de propil), *usturoiul* (*Allium sativum* cu 0,013–0,46% ulei eteric cu disulfură de propil, alil şi dialil), *boiaua de ardei* (cu 1–1,12% ulei eteric cu capsaicină şi capsantină pentru gust şi culoare). Condimentele se păstrează în saci, nemăcinate, în încăperi uscate, aerisite, răcoroase, bine curăţate şi dezinfectate.

b. Pentru ameliorarea capacităţii de *conservare* (sarea, azotaţii, azotiţii, amestecurile de polifosfaţi de sodiu, acid ascorbic sau sărurile sale, apă, gheaţă, şi

zahărul), care trebuie să îndeplinească condiţiile prevăzute de STAS sau normele interne în ceea ce priveşte gradul lor de puritate chimică şi salubritate. *Sarea*, care se primeşte în saci de hârtie, *azotatul* şi *azotitul*, în ambalaje impermeabile la vapori de apă, se depozitează în stivă, sau pe rafturi şi se păstrează în încăperi uscate şi curate, în care nu trebuie să se găsească substanţe cu miros străin.

c. *Îmbunătăţirea calităţii* produselor de carne, derivate proteice de origine animală şi vegetală.

Derivatele proteice de *origine animală* se obţin din subproduse ale industriei cărnii, cele mai importante fiind: plasma uscată alimentară, albumina alimentară uscată, cazeinele (enzimatice, lactice sau acide), cazeinaţii (sărurile alcaline ale cazeinelor, cu o mare solubilitate în apă, ceea ce măreşte gradul lor de utilizare în industria cărnii), coprecipitatele proteice (produse rezultate de la precipitarea simultană a cazeinei şi proteinelor sterice din laptele degresat sau din zer), lactalbuminele din zer (obţinute prin procedee moderne: osmoză inversă, electrodializă, ultrafiltrare). Surse bogate în proteine care se mai folosesc sunt şi laptele smântânit, zerul şi zara uscate.

Derivatele proteice de *origine vegetală* frecvent folosite în industria cărnii sunt cele obţinute din soia: făinuri şi grişuri (se deosebesc între ele prin conţintul lor în proteine, lipide, mărimea particulelor şi gradul lor de tratare termică), concentrate proteice din soia (produse ce pot conţine până la 70% proteine faţă de substanţa uscată, ce se obţin din făinuri, prin îndepărtarea oligo-zaharidelor, parte din substanţele minerale şi alţi produşi), izolatele proteice (forma superioară de valorificare a făinurilor din seminţe oleaginoase, cu peste 90% proteine), produse texturate obţinute prin extrudere termoplastică (circa 98% din totalul texturatelor) şi din fibre.

d. *Ingrediente* pentru mezeluri: *Bradtul* sau pasta de legătură care asigură consistenţa, omogenitatea, elasticitatea şi suculenţa produselor finite. Se obţine prin tocare mecanică, fină a cărnii (la *cuter*), în special a cărnii de bovină, după ce iniţial carnea s-a mărunţit. Pentru asigurarea unei anumite consistenţe a pastei, la prelucrarea cărnii la cuter, se adaugă apă răcită şi NaCl, iar dacă se lucrează cu carne rece şi adaos de polifosfaţi (măresc capacitatea de reţinere a apei şi de hidratare a cărnii). Bradtul trebuie să aibă o vâscozitate, adezivitate, "alunecare" şi un conţinut de apă corespunzător, care depinde de fapt de calitatea materiei prime.

Şrotul (de vită sau porc) se realizează din cărnurile dezosate şi alese pe calităţi, tăiate în bucăţi de 200–300 g şi malaxate cu amestecul de sărare. După malaxare cu amestecul de sărare, şrotul se aşază în tăvi sau recipienţi pe roţi, care se menţin în frigider la + 4°C, timp de 3–4 zile, în funcţie de calitatea amestecului de sărare utilizat (sare mai multă pe timp călduros).

Pentru fabricarea unor preparate din carne, *prospături* (parizer, crenvurşti, polonez, frankfurter, trebuie realizată o compoziţie din carne şi slănină (circa 30% din totalul compoziţiei). Această compoziţie poate fi obţinută într-o singură fază (carnea şi slănina se amestecă într-un malaxor cu apă rece sau cu fulgi de gheaţă)

sau în două faze (se obţine mai întâi bradtul care se maturizează, după care se omogenizează din nou în cuter cu slănină, apă răcită sau fulgi de gheaţă şi cu restul ingredientelor). Din punct de vedere chimic, compoziţia unei prospături este formată din următoarele componente: soluţie (amestec de NaCl, azotaţi şi polifosfaţi), suspensie (ţesut muscular conjunctiv şi gras şi condimente), spumă (soluţia proteică care a înglobat aer în timpul cuterizării), emulsie (o parte din grăsimea adăugată compoziţiei este emulsionată).

e. *Formare, legare, ambalare şi transport* a preparatelor din carne: *membranele* naturale (uscate sau sărate, originale sau calibrate, se depozitează în butoaie de plastic sau bidoane din oţel inoxidabil) şi artificiale (de origine animală: naturin, cutizin, elastin şi vegetală: celuloză sulfitată, celofan, hârtie specială ; se depozitează în încăperi uscate şi răcoroase). Principalele calităţi pe care trebuie să le îndeplinească o membrană sunt următoarele: să fie rezistentă la umplere, să fie elastică, să suporte bine tratamentul termic, să se comporte ca o membrană semipermeabilă; *Sfoara* se utilizează la legarea membranelor umplute cu compoziţie şi a celorlalte preparate din carne (sfoara cu două fire 2C pentru legarea preparatelor obişnuite şi sfoară cu trei fire 3F pentru salamurile de durată); *Hârtie* pergaminată tip C, hârtie imitaţie de pergament, mase plastice (folii sau pahare), folii de staniol, celofan transparent şi colorat, cutii de carton parafinat, navete din lemn sau material plastic.

f. *Producere* de fum: *combustibilii* tehnologici, de natură lemnoasă (lemn sau rumeguş din esenţe tari, stejar, arţar, arin, fag, cu umiditate 30%), fără substanţe răşinoase, pentru a nu imprima miros sau culoare cărnii.

g. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie*: sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3–10%), lapte de var (soluţie 1%), clorură de var (soluţie 0,3–0,4%), formaldehidă (soluţie 0,5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

Ca **utilităţi** sunt folosite aerul comprimat, aburul, apa de răcire, energia electrică şi termică.

11.5 Linii tehnologice. Depozitare

În procesul de preparare a produselor din carne sunt utilizate liniile de fabricaţie în flux continuu care pregătesc: compoziţia omogenă a prospăturilor (salamuri, cârnaţi), compoziţia prospăturilor cu slănină în cuburi, compoziţia prospăturilor dietetice, compoziţia salamurilor semiafumate. În toate cazurile se ţine seama de toţi factorii implicaţi în proces, efectuându-se calcule necesare pentru contribuţia fiecărui factor în parte (productivitatea malaxoarelor, energia termică, electrică, apa tehnologică, calitatea materiei prime şi a materiilor auxiliare etc.).

După preparare, produsele din carne se depozitează astfel:

– preparatele din carne de tipul "prospăturilor", la temperatura de 0–4°C şi umiditatea φ = 85%, pentru 24 ore (maxim 3 zile), încărcarea specifică fiind de

50–100 kg/m^2 suprafaţă utilă, respectiv 90–180 kg/m linie aeriană. Răcirea depozitului se realizează cu baterii de răcire montate pe pereţi;

– preparatele din carne, semiafumate, la temperatura de +12°C, φ = 75%, pentru maxim 10 zile. Încărcarea specifică la depozitare este de 150 kg/m^2 suprafaţă utilă. Păstrarea se face în condiţiile climatizării aerului din depozit;

– preparatele din carne afumate şi uscate, la temperatura de +12°C, φ = 75%, pentru maxim 15 zile, depozitul fiind condiţionat. Încărcarea specifică este de 150 kg/m^2 suprafaţă utilă;

– semipreparatele, în tăviţe cu sau fără picior, recipienţi pe roţi;

– batoanele de salam trebuie să fie atârnate, fără să se atingă unele de altele, având între ele un spaţiu suficient, pentru circulaţia aerului.

Orice produs obţinut poate să aibă şi ***defecte***, care pot fi senzoriale şi microbiologice.

Defectele *senzoriale* sunt:

a. Golurile de aer, care apar la produsele care nu au fost umplute cu presiune suficientă, sau nu s-a utilizat bradt obţinut în mori coloidale. Defectul poate fi evitat prin dezaerarea bradtului înainte de utilizare, în maşini speciale (Comvac, Airvac, Kartridg-Pak, Anco). Umplerea cu compoziţie trebuie să se facă suficient de îndesat, pentru evitarea golurilor. Se recomandă folosirea maşinilor de umplut continuu sub vacuum, în special pentru prospături, unde masa compoziţiei este formată din bradt.

b**.** Consistenţa anormală, poate fi cauzată de utilizarea unui bradt necorespunzător, cu tendinţa de tăiere. Asemenea bradt se obţine din cărnuri febrile care au pH scăzut şi proteinele parţial denaturate termic. Bradtul cu tendinţă de "tăiere" se obţine şi din carnea normală la care s-a adăugat o cantitate prea mare de apă. "Tăierea" bradtului se poate produce şi datorită încălzirii cărnii la cuter, când s-a întrebuinţat o cantitate mică de apă, insuficient de rece (fără gheaţă). Bradtul se poate "tăia" şi atunci când carnea este prea grasă sau atunci când la fabricare s-au introdus şi organe ca: splină, rinichi, ficat, ganglioni limfatici. Aceste organe conţin cantităţi importante de catepsime (enzime proteolitice), care la maturarea bradtului hidrolizează parţial proteinele, scăzând astfel capacitatea lor de emulsificare, de hidratare şi de stabilizare a emulsiei de grăsime. Utilizarea unui asemenea bradt, în special la prospături, conduce la separarea grăsimii şi a apei din compoziţie, fapt care micşorează consistenţa. Salamurile "răsfierte" au o consistenţă tare, sunt mai "uscate" din cauza deshidratării puternice, ca urmare a denaturării avansate a proteinelor. Defectul poate fi evitat prin folosirea cărnii calde provenită de la animale tinere (tăuraşi), prin mărunţirea cărnii la cuter cu adaos de fulgi de gheaţă în vederea evitării încălzirii bradtului (în acest sens trebuie controlat dacă cuţitele cuterului sunt perfect ascuţite). Timpul de cuterizare a cărnii nu trebuie să fie depăşit, pentru a se evita "tăierea" bradtului. Durata şi temperatura de "fierbere" şi afumare trebuie riguros respectate, alegerea parametrilor, timp şi temperatură, se face în funcţie de grosimea batonului şi compoziţia acestuia.

c. Produse insuficient “fierte” şi “răsfierte”. Datorită unei insuficiente pasteurizări, în centrul batonului rămâne o compoziţie vâscoasă, care se lipeşte de cuţit, atunci când se taie batonul. Culoarea acestei părţi din compoziţie este mai închisă decât a stratului fiert. Aceste produse se alterează mai rapid. Dimpotrivă, când pasteurizarea se face un timp mai îndelungat sau la o temperatură prea ridicată a apei, produsele au o compoziţie mai uscată şi gust fad. Batoanele pot fi crăpate. Se poate ajunge la separarea componentelor salamului, în special a grăsimii. Defectul poate fi prevenit prin respectarea procesului de pasteurizare şi afumare, în ceea ce priveşte durata şi temperatura. În celulele de pasteurizare şi afumare se vor introduce batoane de acelaşi diametru.

d. Aglomerări de grăsimi sub membrană, grăsime topită în interiorul batonului, datorită folosirii unei cantităţi prea mari de grăsime moale, care se separă din pastă în timpul pasteurizării şi afumării. Depăşirea temperaturii de pasteurizare şi afumare indicată de normele tehnologice poate conduce, de asemenea, la aglomerarea grăsimii sub membrane, chiar dacă s-a folosit o slănină corespunză-toare. Grăsimea se poate strânge în cantitate mare şi la capătul de jos al batonului. Grăsimea poate să apară topită în interior când tocarea la volf (măcinare grosieră) a cărnii de porc şi slăninii este necorespunzătoare (ghinturile corpului volfului tocite, melcul uzat, cuţitele şi sitele insuficient ascuţite, inelul de strângere al cuţitelor şi sitelor, prea slab strâns). Datorită acestor neglijenţe se produce “smiruirea” grăsimii, adică "frecarea" acesteia şi topirea unei părţi din ea. De asemenea, malaxarea prea îndelungată a compoziţiei poate conduce la obţinerea unei structuri alifioase a compoziţiei, structură care rezultă din transformarea slăninei în untură. Defectul poate apare şi datorită “tăierii” bradtului sau din cauza tratamentului termic neadecvat, în care caz la marginile bucăţilor de slănină din interior se găsesc părţi topite sau "cuiburi" izolate de slănină topită, mai ales când s-a utilizat prea multă slănină moale. Defectul poate fi evitat prin: respectarea raportului dintre slănină moale şi tare, funcţionarea corectă a volfului, respectarea duratei şi temperaturilor de malaxare, respectarea parametrilor tratamentului termic (timp-temperatură).

e. Plesnirea membranei, apare la salamurile umplute prea îndesat sau pasteurizate la temperaturi prea mari. Apare mai ales la prospături. Produsul poate fi recondiţionat imediat după fabricaţie.

f. Zbârcirea membranelor, este cauzată de răcirea prea rapidă a produselor, în care caz retractarea membranei are loc mai rapid decât retractarea pastei. Umplerea insuficientă poate, de asemenea, conduce la produse finite, zbârcite şi deformate.

g. Dezlipirea membranei, apare datorită folosirii unor intestine naturale prea vechi, care şi-au pierdut proprietăţile fizico-chimice şi, în special, cele de aderenţă.

h. Batoane murdare de funingine şi cenuşă, defect ce apare mai ales la produsele afumate în afumătorii staţionare, în care fumul se produce prin arderea

directă a lemnului şi rumeguşului din esenţe moi, sau introducerea preparatelor la afumare, fără o prealabilă zvântare a produselor, ceea ce favorizează depunerea funinginei. Defectul poate fi evitat prin: utilizarea esenţelor tari de lemn şi rumeguş cu o umiditate corespunzătoare, zvântarea prealabilă a batoanelor înainte de afumare, folosirea generatoarelor de fum care permit filtrarea fumului.

Cele mai des întâlnite defecte *fizico-chimice* sunt:

a. Gust de rânced, care se constată la preparatele din carne, în compoziţia cărora a fost utilizată grăsimea râncezită sau la care s-au folosit membrane naturale nedegresate în prealabil şi, în timpul depozitării acestora, grăsimea a suferit procesul de autooxidare. Defectul este favorizat la acele preparate la care nu s-a făcut dezaerarea pastei. Defectul este mai frecvent şi mai evident la salamurile semiafumate sau uscate care se păstrează un timp mai îndelungat. Defectul poate fi evitat prin utilizarea materiilor prime de primă prospeţime şi prin: malaxarea pastei sub vid, umplerea membranelor cu ajutorul maşinilor de umplut cu vacuum, păstrarea produselor în depozite condiţionate, cu excluderea luminii naturale.

b. Culoarea neuniformă după pasteurizare; produsul nu are culoarea roşie caracteristică, iar centrul rămâne cenuşiu-verzui. Cauzele mai frecvente care conduc la apariţia culorii neuniforme după fierbere se datoresc greşelilor de fabricaţie şi utilizării unor materii prime şi auxiliare necorespunzătoare: folosirea unor doze de azotaţi şi azotiţi prea mari sau prea mici, folosirea unei sări de bucătărie, impurificată cu clorură de magneziu, folosirea unui amestec de sărare cu o granulaţie prea mare, neuniformizarea amestecului de sărare în compoziţie, nerespectarea duratei şi temperaturii de maturare, folosirea unei paste nedezaerate, utilizarea cărnurilor febrile, obosite (pH > 6,5), utilizarea la sărare a cărnii în bucăţi prea mari şi folosirea în acest caz a sărării de scurtă durată, tratament termic necorespunzător al preparatelor de carne.

Se obţin rezultate bune dacă: pH-ul cărnii este cuprins între 5,6–6,2, deci dacă se supune sărării carnea la care glicoliza se desfăşoară normal; potenţialul de oxidoreducere al cărnii este mai mare de –130 mV şi mai mic de +150 mV, ceea ce înseamnă utilizarea cărnii calde şi refrigerate, temperatura de păstrare a şrotului şi bradtului este cuprinsă între 0 şi 6°C, în care caz se favorizează reducerea bacteriană a azotaţilor şi a azotiţilor. Dacă temperatura este prea ridicată (16–20°C), azotiţii nu mai sunt degradaţi la oxid de azot, ci se descompun pe cale chimică, biochimică şi microbiologică în hidroxilamină, amoniac şi azot.

c. Culoarea cenuşie pe secţiune, care se întâlneşte mai frecvent la salamurile tăiate, din vitrinele de desfacere ale comerţului, unde produsele sunt depozitate în prezenţa aerului şi a luminii. Defectul se datoreşte transformărilor nitrozohemocro-milor în nitrozohemicromi de culoare cenuşie-verzui, în prezenţa oxigenului şi luminii. Datorită excesului de azotiţi din produs, nitrozopigmenţii (culoare roşie) pot fi, de asemenea, transformaţi în methemoglobină (culoare cenuşie).

d. Petele negre-cenuşii, apar la salamurile la care în amestecul de sărare s-a folosit acid ascorbic pentru prepararea bradtului. Acidul ascorbic şi produşii de oxidare pot coroda şi suprafaţa metalică a tăvilor. Punctele negre-cenuşii sunt determinate de oxidul feros sau feric şi ascorbatul de fier. Defectul poate fi evitat prin folosirea tăvilor din inox, aluminiu, precum şi prin folosirea acidului ascorbic în amestec cu polifosfaţi.

e. Culoarea pală, vizibilă pe secţiunea preparatelor de carne, apare datorită sărării nesatisfăcătoare sau afumării imediat după umplere, fără o prealabilă zvântare. Se mai poate datora folosirii unui raport neadecvat de carne de vită şi porc (nerespectarea reţetelor).

f. Petele de culoare roşie, vizibile uneori în grăsimea pulpelor şi "baconului", apar datorită difuziei sângelui din carne în grăsime (slănină), unde se formează apoi nitrozohemoglobină în contact cu agentul de sărare.

g. Grăsimea galbenă şi spoturile de culoare galbenă, caracteristice la şunci şi "bacon", datorită adaosului prea mare de azotit şi menţinerii prea îndelungate a produselor în frigider. Spoturile de culoare galbenă în grăsime, imediat sub şorici (la pulpe cu şorici, "bacon"), sunt cauzate de transformarea colagenului pielii în gelatină, la interferenţa piele-grăsime. Această gelatină reacţionează apoi cu azotitul şi formează spoturi de culoare gri-galben. Defectul are loc mai ales la sărarea "baconului" în bazine, când se utilizează un conţinut prea mare de azotit. Formarea gelatinei din colagenul pielii este favorizată de operaţia de opărire a porcilor, depilare, pârlire şi răzuire.

h. Gustul leşietic sau de săpun, apare la preparatele de carne, datorită formării unor săpunuri între acizii graşi liberi din grăsime şi metalele alcaline sau alcalino-pământoase, conţinute de carne. Cauzele apariţiei defectului sunt: folosirea unei slănini prea moi, cu conţinut de acizi graşi liberi ridicat (slănină care nu a fost refrigerată imediat după recoltare), utilizarea unei cantităţi mai mari de 0,5% polifosfaţi, utilizarea unei ape dure la fabricarea bradtului, utilizarea NaCl impurificată cu alte săruri.

Defectele *microbiologice* constau în înverzirea preparatelor de carne şi mucegăirea suprafeţei batonului datorită bacteriilor care se dezvoltă la temperaturi de 3,5–40°C, la concentraţii mari de sare NaCl 16,5–18,5% şi la concentraţii ridicate de azotiţi 0,5%.

Defectele preparatelor din carne crudă şi uscată sunt: transpiraţia (scurgere de grăsimi), golurile de aer sau fisurile în interiorul salamului, defectele de culoare datorită microorganismelor, desprinderea membranei, apariţia cristalelor de fosfaţi în interiorul şi la suprafaţa salamurilor crude.

11.6 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În industria cărnii este necesar să se utilizeze la fiecare loc de muncă utilaje, scule şi ustensile corespunzătoare. Personalul muncitor trebuie instruit,

fiecare pentru operaţia fazei de lucru, corespunzător pentru a evita accidentele la locul de muncă.

Având în vedere că orice microorganism, prezent pe masa de lucru sau în încăperea de lucru, poate produce alterarea cărnii, este necesar să se păstreze o igienă strictă, să se efectueze spălarea şi curăţirea zilnică a locului de muncă, să se efectueze deratizare, dezinsecţie şi dezinfecţie, iar personalul muncitor să poarte echipament de protecţie corespunzător şi curat. De asemenea, sunt necesare efectuări de analize periodice la toate etapele procesului tehnologic, examinarea utilajelor şi instalaţiilor utilizate în fabricile respective, aplicând metodele cele mai bune pentru protecţia muncii şi îmbunătăţirea continuă a lor.

Pentru normele de protecţia muncii în acest sector se acordă o atenţie deosebită condiţiilor meteorologice şi influenţei lor asupra organismului uman.

12. TEHNOLOGIA LAPTELUI ŞI A PRODUSELOR LACTATE

12.1 Consideraţii generale

Laptele şi produsele lactate constituie alimente de bază în alimentaţia omului, de la cea mai fragedă vârstă până la adânci bătrâneţe.

Produsele lactate se clasifică astfel:

1. Laptele de consum, proaspăt, pasteurizat şi praf.
2. Produsele lactate dietetice: iaurt, chefir, lapte bătut, sana.
3. Smântâna : dulce (pentru cafea şi frişcă), fermentată.
4. Untul.
5. Brânzeturile: brânză proaspătă, trapist, caşcavaluri, de burduf, telemea, dietetică, maturate (cu pastă moale, semitare, tare), frământate, opărite şi topite.

12.2 Caracteristicile materiilor prime şi auxiliare

Materia primă de bază este ***laptele***, un lichid alb-gălbui secretat de glanda mamară a mamiferelor. Din punct de vedere *fizico-chimic,* laptele poate fi considerat o emulsie de grăsimi într-o soluţie apoasă, care conţine substanţe sub formă coloidală (proteine) şi sub formă dizolvată (lactoză, săruri, vitamine).

Compoziţia chimică a laptelui este determinată de specia animalului producător, de rasă, de alimentaţie (anotimp) şi vârstă. În general laptele conţine apă ~ 87,3 % şi substanţă uscată ~ 12,3 % din care proteine 3,5%, grăsime 3,7%, lactoză 4,8% şi săruri minerale 0,7%.

a. *Substanţele proteice* din lapte au la baza moleculei proteice, aminoacizi ($R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-COOH$), gruparea (–COOH) cu caracter acid şi gruparea aminică ($-NH_2$) cu caracter bazic care apoi formează legături peptidice (–CO–NH–). Componentul proteic este cazeina 80%, din totalul substanţelor proteice (α, β, κ, γ) cu caracter amfoter. În laptele proaspăt cazeina se găseşte ca fosfocazeinat de calciu, care la

pH = 4,6 precipită, proces de coagulare ce stă la baza fabricării tuturor produselor lactate acide. Cazeina coagulează şi sub acţiunea unor enzime, cheag (enzima κ) sau pepsină obţinându-se în prima fază paracazeină şi proteine sterice. În a doua etapă ionii de Ca^{2+}, precipită paracazeina la paracazeinat da calciu. Reacţiile după care se desfăşoară procesul sunt următoarele:

$$\text{Proteina lactică} \xrightarrow[\text{(faza principal@)}]{} \text{Paracazeină + Proteine sferice} \qquad (12.1)$$

$$\downarrow \; Ca^{2+} \text{ (faza secundară)}$$

$$\text{Paracazinat de calciu (coagulat insolubil)}$$

Lactalbumina conţine aminoacizi şi sulf, dar nu fosfor. Precipită la 72°C dar nu sub acţiunea acizilor sau a enzimelor coagulante. Trece în zer. *Lactoglobulinele* se găsesc în cantitate foarte mică în lapte, dar mare în colostru (laptele din primele zile de lactaţie). Nu precipită nici sub acţiunea coagulanţilor nici sub acţiunea căldurii; trec în zer (proteine sferice).

b. *Grăsimea* (*lipidele*) este componentul cel mai variabil al laptelui 3-5,4%. Este formată din gliceride 98-99%, fosfolipide (lecitina) 0,2-1%, steroli (colesterol şi ergosterol) 0,25-0,4%, acizi graşi liberi, pigmenţi şi vitamine liposolubile. Are densitate mică, se ridică la suprafaţa laptelui prin procesul de smântânire naturală sau spontană. In prezenţa cuprului, sărurilor sau acizilor, lecitina se descompune şi formează trimetilamine [$N(CH_3)_3$], cu gust de peşte. Sterolii sau steridele, întârzie procesul de oxidare a grăsimii, râncezirea (inhibă uneori activitatea lipazei). Structura membranei de grăsime arată ca în figura 12.1.

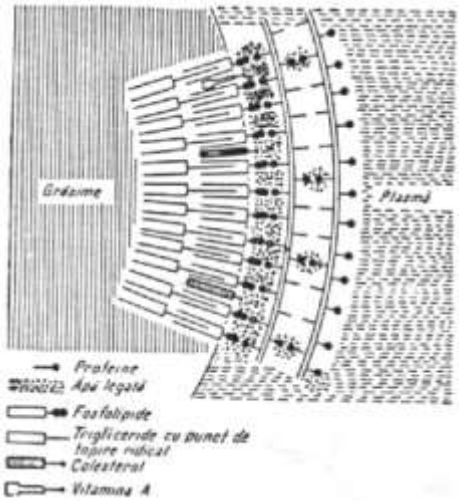


Fig.12.1 Structura membranei de grăsime

c. *Glucidele* sunt prezente în lapte sub formă de *lactoză*, care trece în α-glucoză şi β-galactoză, sub influenţa enzimei lactază :

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \quad (12.2)$$

Monoglucidele suferă în continuare fermentaţie lactică sau alcoolică:

a. Fermentaţia lactică, în primă fază, sub influenţa bacteriilor lactice, monoglucidele se transformă în acid lactic, (reacţie utilizată pentru obţinerea brânzeturilor proaspete) şi în cea de-a doua fază, sub influenţa bacteriilor propionice, acidul lactic se transformă în acid propionic, (reacţie utilizată pentru obţinerea brânzeturilor cu pastă tare, tip şvaiţer), conform reacţiilor:

$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3–CHOH–COOH \quad (12.3)$$

$$3CH_3–CHOH–COOH \rightarrow CH_3–CH_2–COOH + CH_3–COOH + CO_2 + H_2O \quad (12.4)$$

b. Fermentaţia alcoolică, sub influenţa drojdiilor, cu obţinere de alcool etilic şi dioxid de carbon (reacţie utilizată pentru obţinerea unor băuturi lactate, cum ar fi chefirul), conform reacţiei:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 \quad (12.5)$$

La t = 110°C lactoza pierde o moleculă de apă, iar la t = 150°C se brunifică prin formarea lactocaramelului, fenomen ce apare în timpul sterilizării sau fabricării laptelui praf.

d. *Sărurile minerale* conţinute de lapte sunt: cloruri, fosfaţi, citraţi de Ca, Na, K şi Mg. În lapte se găsesc şi unele elemente ca: S, Zn, Fe, Al, Cu, care participă la închegarea laptelui sau ajută la creşterea organismului.

e. *Vitaminele* sunt lipo şi hidrosolubile: A (pentru creşterea organismului tânăr), D (antirahitică) E (împotriva sterilităţii, antioxidant), B_1, B_6, (întărirea sistemului nervos), B_{12} (antianemică) B_2 (riboflavina pentru creştere), C (sporeşte rezistenţa organismului faţă de bolile infecţioase).

f. *Enzimele* (circa 19), au rol catalitic în reacţiile biochimice: *lipaza* (hidrolizează gliceridele, punând în libertate acizii graşi, producând râncezirea), *proteaza* (descompune proteinele la peptoane şi aminoacizi), *fosfataza* (ca fosfomonoesterază serveşte ca test de control al pasteurizării laptelui), *peroxidaza* (enzimă de oxidare indirectă, este folosită la aprecierea eficienţei pasteurizării înalte), *reductaza* (cu rol oxido-reductor, ajută la stabilirea gradului de contaminare a laptelui).

g. *Alţi* componenţi ai laptelui sunt gazele N_2, CO_2, O_2 , *pigmenţii* (carotină, xantofilină), *acizii organici* (citric, piruvic) şi *anticorpii*.

Proprietăţile fizice ale laptelui sunt: densitatea (1,027-1,033 g/cm^3), vâscozitatea (1,75 - 2,60 cP), căldura specifică (0,92-0,93 cal/g grad, utilă pentru a stabili necesarul de căldură la întreprindere), temperatura de fierbere 100,55°C, indicele de refracţie (≅ 1,35), temperatura de congelare, (–0,53) – (0,58) °C; *pH-ul* (6,5–6,8) şi *aciditatea laptelui* (se determină prin titrare cu NaOH 0,1n şi se exprimă în *grade Thorner* [°T], numărul de mililitrii de NaOH · 0,1*n* necesari neutralizării a 100 ml lapte).

În lapte se dezvoltă diferite tipuri de *microorganisme*, care constituie microflora specifică şi, în majoritatea cazurilor, utilă pentru industria laptelui. Dintre acestea sunt *bacteriile lactice* propriu-zise (lactobacilii, streptococii lactici) care ajută la fermentarea iaurtului, a laptelui acidofil, a maielei utilizate la fermentarea brânzeturilor sau imprimă aromă. În afara bacteriilor lactice propriu-zise, în lapte se găsesc şi alte bacterii care constituie microflora de infecţie şi care nu sunt dorite. Viruşii paraziţi ai bacteriilor numiţi *bacteriofagi* nu sunt doriţi, deoarece inhibă sau distrug celula bacteriană.

Alte microorganisme sunt *drojdiile* dintre care importanţă practică prezintă numai speciile de drojdii ce fermentează lactoza (Saccharomyces cerevisiae), pentru obţinerea chefirului cu formare de alcool şi gaze, reacţia (12.5).

Pentru maturarea brânzeturilor sunt importante *mucegaiurile* (Penicillium candidum).

Laptele conţine şi unele substanţe, numite *lactenine*, care inhibă sau distrug numeroase specii microbiene. Intervalul în care acţionează aceste substanţe bacteriostatice se numeşte faza bactericidă a laptelui; durata ei depinde de gradul de contaminare şi de temperatura de păstrare a laptelui.

Orice lapte ale cărui proprietăţi organoleptice, fizico-chimice sau bacteriologice, prezintă modificări, făcând improprie prelucrarea, se numeşte *lapte anormal.* Astfel de lapte este laptele *colostral* , adică laptele obţinut în primele zile de lactaţie, laptele obţinut în ultima perioadă de lactaţie cu gust sărat amărui, (sărac în lactoză, bogat în grăsime şi săruri minerale), laptele ce conţine *factorii inhibitori* (substanţe ce împiedică dezvoltarea bacteriilor lactice).

Materiile auxiliare din industria laptelui sunt utilizate pentru:

a. pentru prepararea p*roduselor lactate derivate*: drojdiile, cheagul, acidul clorhidric concentrat HCl (30-40 ml/100 l lapte), clorura de calciu (soluţie 40%), siropul de zahăr (70–72%), sarea de bucătărie NaCl (30%), azotat de sodiu (soluţie 15%),coloranţi.

b. *Ambalare şi transport*: hârtia pergaminată, foliile de aluminiu, celofanul, parafina, ceara, coaja de brad, putini de lemn, butoaie, cutii, capace, lăzi sau navete din lemn sau material plastic.

c. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie*: sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3–10 %), lapte de var (soluţie 1 %), clorură de var (soluţie 0,3–0,4 %),

formaldehidă (soluţie 0,5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

Drept **utilităţi** sunt folosite aerul comprimat, aburul, apa de răcire, energia electrică şi termică.

12.3 Tehnologia prelucrării laptelui

În vederea consumării, laptele trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: să prezinte proprietăţi organoleptice normale, să fie proaspăt (aciditatea maxim 19^{o}T) ca să reziste la tratamentul termic, să corespundă normelor în vigoare din punct de vedere al compoziţiei chimice, să nu conţină substanţe conservante, neutralizante şi alte substanţe străine.

Din acest motiv se are în vedere respectarea ordinei operaţiilor de *colectare* a laptelui, care cuprinde: *colectarea* propriu-zisă (la punctul de strângere, la centrul de colectare); *filtrarea* prin diferite materiale filtrante: site, tifon, ţesături speciale; *răcirea* la 10°C (se efectuează în bidoane prin scufundare în bazine cu apă rece sau în răcitoare, când laptele circulă în curent paralel cu apa, în scopul menţinerii stării lui bacteriologice); *depozitarea* în tancuri izoterme sau tancuri siloz până în momentul expedierii lui către unitatea de colectare imediat superioară; *transportul* în bidoane sau cisterne (menţin constantă temperatura laptelui, simplifică munca, reduce timpul încărcării, descărcării, asigurarea condiţiei igienice superioare, reduce pierderile de lapte); *recepţia* cantitativă (cu galactometru) şi calitativă (determinarea gradului de prospeţime, a grăsimii).

După recepţie laptele se *normalizează* (amestecarea diferitelor calităţi de lapte, sau cu smântâna), se *omogenizează* (pentru mărunţirea globulelor de grăsime şi reducerea fenomenului de separare prin sedimentare, cu omogenizator sub presiune, cu clarifixator sau stabilizator), după care se *igienizează* prin *pasteurizare* (încălzirea şi menţinerea laptelui la o anumită temperatură sub 100°C o perioadă determinată de timp, urmată de răcirea bruscă la 10°C), în vederea distrugerii microorganismelor sub formă vegetativă. O schemă tehnologică sugestivă a pasteurizării laptelui este prezentată în figura 12.2.

Astfel, laptele colectat şi filtrat este depozitat în bazinul de recepţie 1, şi transportat cu pompa de lapte 2, în sistemul de schimbător de căldură 3, unde laptele se preîncălzeşte pe seama căldurii laptelui pasteurizat. De aici, laptele trece la o centrifugă 4, pentru separarea smântânii, de unde este dirijat la un supraîncălzitor 5, la 72-75°C, temperatură asigurată de apa fierbinte la 85°C, care circulă în contracurent prin intermediul pompei 9. De aici, laptele intră în serpentinele de pasteurizare corespunzătoare 6, în care este menţinut 15 minute, apoi în ventilul de recirculare 7. Dacă s-a realizat temperatura de pasteurizare, laptele intră din nou în pasteurizator, în zona de recuperare 3, unde se prerăceşte, cedând

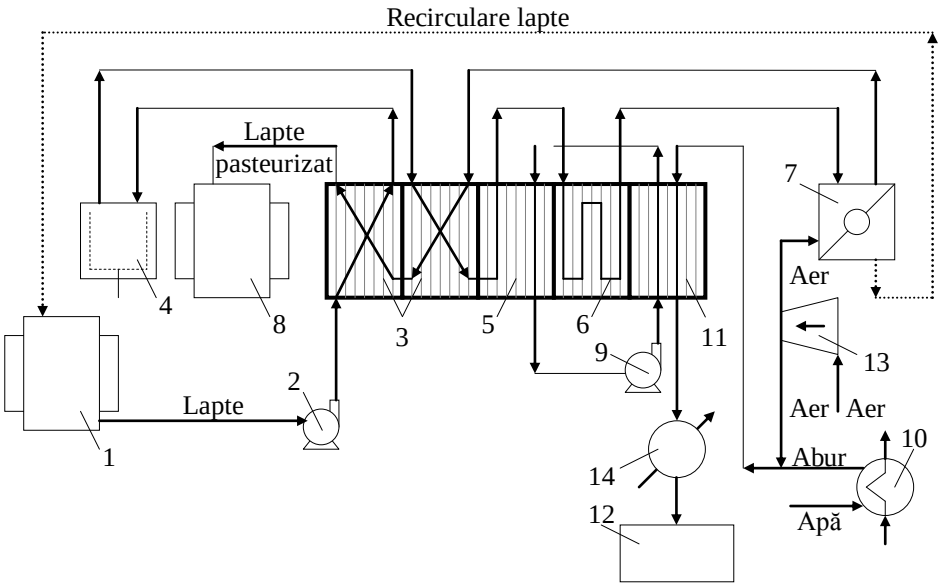


Fig. 12.2 Shemă tehnologică de pasteurizare a laptelui

căldura laptelui proaspăt, apoi trece la bazinul colector-răcitor 8 (răcirea la 5–10°C se realizează cu apă şi la 0-1°C cu apă cu gheaţă), după care părăseşte instalaţia. Din ventilul de recirculare 7, cantitatea de lapte nepasteurizată este recirculată în bazinul de recepţie 1. Pentru asigurarea temperaturii apei fierbinţi care este transportată continuu cu o pompă 9, în supraîncălzitorul 5 se introduce abur de la o sursă 10, în aparatul de contracurent 11, iar apa sau apa de condens rezultată în condensatorul 14 este trimisă la colectorul de condens 12.

Transportul aburului este realizat de către un curent de aer, de la un compresor de aer 13. Tot de la compresorul de aer, se utilizează aer pentru omogenizarea şi dezodorizarea laptelui pasteurizat în ventilul de recirculare 7.

Alte procedee de igienizare a laptelui sunt: tratarea cu radiaţii ionizante γ, X, infraroşii la rece, bactofugarea (cu separatoare centrifugale, metodă care se bazează pe diferenţa de greutate specifică existentă între celulele microbiene şi lapte), procedeul peroxicatalazic (POK, tratare cu perhidrol în anumite condiţii de concentraţii, temperatură şi durată, urmată de descompunerea perhidrolului remanent cu catalază).

După efectuarea tratamentului ales, laptele se *ambalează*. Ambalajul trebuie să protejeze conţinutul contra contaminării, să reziste la manipulări, să poată fi uşor spălat şi dezinfectat, să aibă costuri reduse. Pot fi utilizate diverse forme de ambalaje recuperabile sau nerecuperabile.

Operaţia de ambalare este urmată de *depozitarea* în coşuri sau navete de transport în camerele de depozitare, prevăzute cu termometru pe perete.

De aici laptele este *transportat* cu autovehicule izoterme, frigorifice la locul de livrare.

12.4 Tehnologia preparării produselor lactate dietetice

Produsele lactate dietetice sunt produse lacto-acide ce se obţin prin fermentarea laptelui cu culturi de bacterii lactice. În unele cazuri, bacteriile lactice sunt asociate cu unele specii de drojdii, imprimând produsului o fermentaţie mixtă (chefir).

Valoarea dietetică a acestor produse se datoreşte modificărilor pe care le suferă cazeina, ca urmare a proceselor fermentative ce au loc (precipitare fină şi hidroliză parţială) şi care îi sporesc digestibilitatea. Totodată, consumul de produse lactate dietetice produce o îmbunătăţire a microflorei intestinale, deoarece bacteriile lactice, modificând pH-ul mediului intestinal, determină o inhibare a bacteriilor de putrefacţie dăunătoare organismului.

În ultimul timp, produsele lactate dietetice se asociază tratamentului cu antibiotice, deoarece aportul masiv de bacterii lactice reface flora intestinală naturală, distrusă de antibiotice.

Proprietăţile dietetice menţionate, alături de valoarea nutritivă şi însuşirile gustative ale produselor lactate, dietetice, au determinat o deosebită extindere şi diversificare a acestora.

Dintre produsele lactate dietetice mai răspândite sunt: iaurtul, chefirul şi laptele bătut.

Pentru obţinerea acestor produse se prepară maielele lactice, cultivate prin însămânţări repetate pe lapte (maia primară, secundară şi terţiară sau de producţie). Culturile selecţionate se prezintă în state lichidă sau liofilizată (uscate sub vid înaintat) în stare congelată. Pentru prepararea maielelor se folosesc fermentatoare de diferite capacităţi, prevăzute cu posibilităţi de încălzire şi răcire cu dispozitive de reglare a temperaturii.

Produsele dietetice lactate se pot obţine prin două variante în tehnologia de preparare: *clasică,* conform căreia laptele se fermentează direct în ambalaje, şi *modernă*, de fermentare în rezervor care presupune fermentarea produselor în recipienţi mari (10 000 litri), după cum se arată în schema din figura 12.3.

În acest procedeu, coagularea, răcirea şi maturarea produselor se realizează în unul şi acelaşi recipient, iar dozarea în ambalaje se face în stadiul de produs finit. În plus, are loc omogenizarea laptelui şi sfărâmarea coagului răcit înainte de îmbuteliere, care prezintă avantajul că se reduce spaţiul de termostatare şi răcire, îmbunătăţeşte productivitatea muncii, realizează o producţie mai uniformă din punct

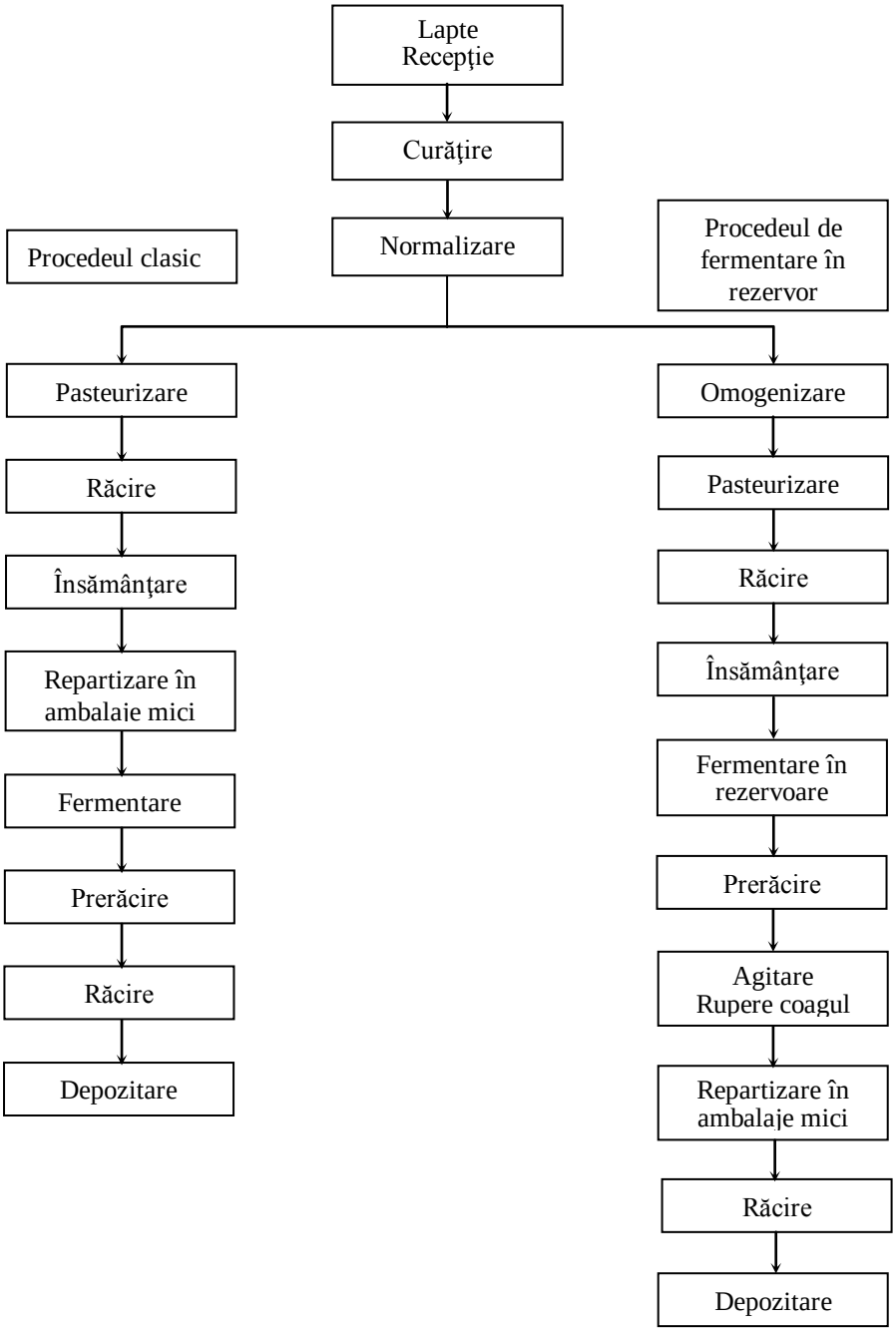


Fig.12.3 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a produselor lactate acide, prin două variante

de vedere calitativ, asigură posibilităţi de mecanizare a fluxului tehnologic şi de dirijare a procesului de fermentare.

Iaurtul conţine un adaos de 2–3% de lapte praf, smântânit sau integral. Se însemânţează cu maia de iaurt în proporţie de 1–3% la 45–48°C şi fermentează 2–3 h la 42–45°C, pH final 4,65–4,70 (80–90°T); are gust plăcut, acrişor cu aromă caracteristică .

Chefirul se obţine pe bază de granule de chefir - aglomerări de cazeină în două faze:

a. În prima etapă, de "cultivare", granulele de chefir se cultivă prin introducerea şi menţinerea în lapte pasteurizat şi răcit la t = 18–20°C timp de 24h. Raportul granule/lapte trebuie să fie 1/10–1/20. În timpul menţinerii granulelor în lapte se recomandă amestecarea de 2–3 ori. Granulele sunt apoi separate, prin strecurare, din laptele coagulat, acesta constituind maiaua pentru obţinerea chefirului. Granulele se introduc din nou în lapte proaspăt, operaţia făcându-se zilnic. Maiaua se menţine înainte de utilizare, timp de 10–12 h, la t = 10–12°C

b. În a doua etapă, de "însămînţare", când în laptele omogenizat şi pasteurizat (la t = 18–20°C vara, 22–24°C iarna) se introduce şi 5–10% maia. În acelaşi rezervor are loc şi fermentarea laptelui, în două faze 23–25°C, timp de 8–12h (faza de fermentaţie lactică) şi la 12–14°C timp de 6–12h (faza de fermentaţie alcoolică). Se sparge apoi coagulul, prin agitare energică şi se repartizează produsul în ambalaje mici. Se obţine chefirul cu gust acrişor aromat şi slab înţepător (95–110°T).

Laptele bătut se obţine prin fermentarea laptelui integral sau parţial smântânit la 20–25°C cu 1,5–3% maia. După o termostatare de 14–18h se sfărâmă coagulul şi se repartizează în ambalaje mici. Aciditatea laptelui bătut este de 100–110°T, are gust acrişor şi aromat.

12.5 Tehnologia preparării smântânii

Smântâna este o emulsie de grăsimi în plasmă, cu un conţinut de grăsime variind între 20–60%, substanţă uscată negrasă 5–7% (proteine 2,4–3%, lactoză 2,5–3,5%, săruri minerale 0,2–0,5%) şi apă 33–75%.

În trecut, smântâna se obţinea prin smântânirea spontană a laptelui, datorită diferenţei de masă specifică dintre grăsimea laptelui (0,93) şi restul componenţilor acestuia (1,036). Ulterior şi în prezent, smântânirea se realizează cu ajutorul diferitelor tipuri de separatoare centrifugale, smântânirea spontană fiind practicată numai în producţia casnică.

Un model de separator centrifugal este prezentat în figura 12.4.

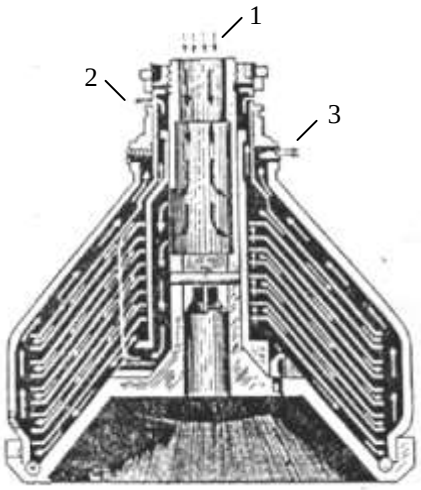


Fig.12.4 Schema tobei unui separator centrifugal, în secţiune longitudinală

Laptele, conform figurii 12.4, intră pe la partea superioară 1, a centrifugii (6000–7000 rot/min), şi este distribuit printre talerele acesteia. Smântâna separată ajunge la ultimul taler, trece prin orificiul 2, aflat la partea superioară. Laptele smântânit este împins la marginea talerelor, se ridică pe deasupra ultimului taler, până la partea superioară, de unde este evacuat prin orificiul 3. Procesul separării se desfăşoară neîntrerupt, cât timp durează alimentarea cu lapte.

Prin smântânire se obţine smântână dulce şi lapte smântânit (degresat). Din smântâna dulce se obţine smântâna pasteurizată pentru frişcă, frişca bătută (spuma de frişcă), smântâna pentru alimentaţie (fermentată) etc.

După locul de producţie, smântâna se obţine pe cale *industrială* (la fabrică) – smântâna dulce, care poate fi pasteurizată imediat pentru consum sau însămânţată pentru alimentaţie şi *la fermă* (nu poate fi răcită corespunzător, imediat după obţinerea ei, îşi măreşte aciditatea şi deci trebuie redusă aciditatea).

Procesul tehnologic de preparare a smântânii pentru alimentaţie este prezentat în figura 12.5.

Smântâna obişnuită se controlează organoleptic, chimic (grăsimea 28–35%, aciditatea pH = 4,9–5,4 şi 38°T, pasteurizarea, reacţia cu iodură şi amidon) şi microbiologic (proba reductazei). Aciditatea smântânei se reduce prin recondiţionare, pe cale fizică (spălare, diluare cu apă 1:2 sau 1:3, amestecul fiind apoi smântânit) sau chimică (tratare cu oxizi sau hidroxizi de calciu şi magneziu), până la obţinerea pH -ului dorit:

$$MeO + CH_3–CHOH–COOH \rightarrow CH_3–CHOH–COOMe + H_2O \qquad (12.6)$$

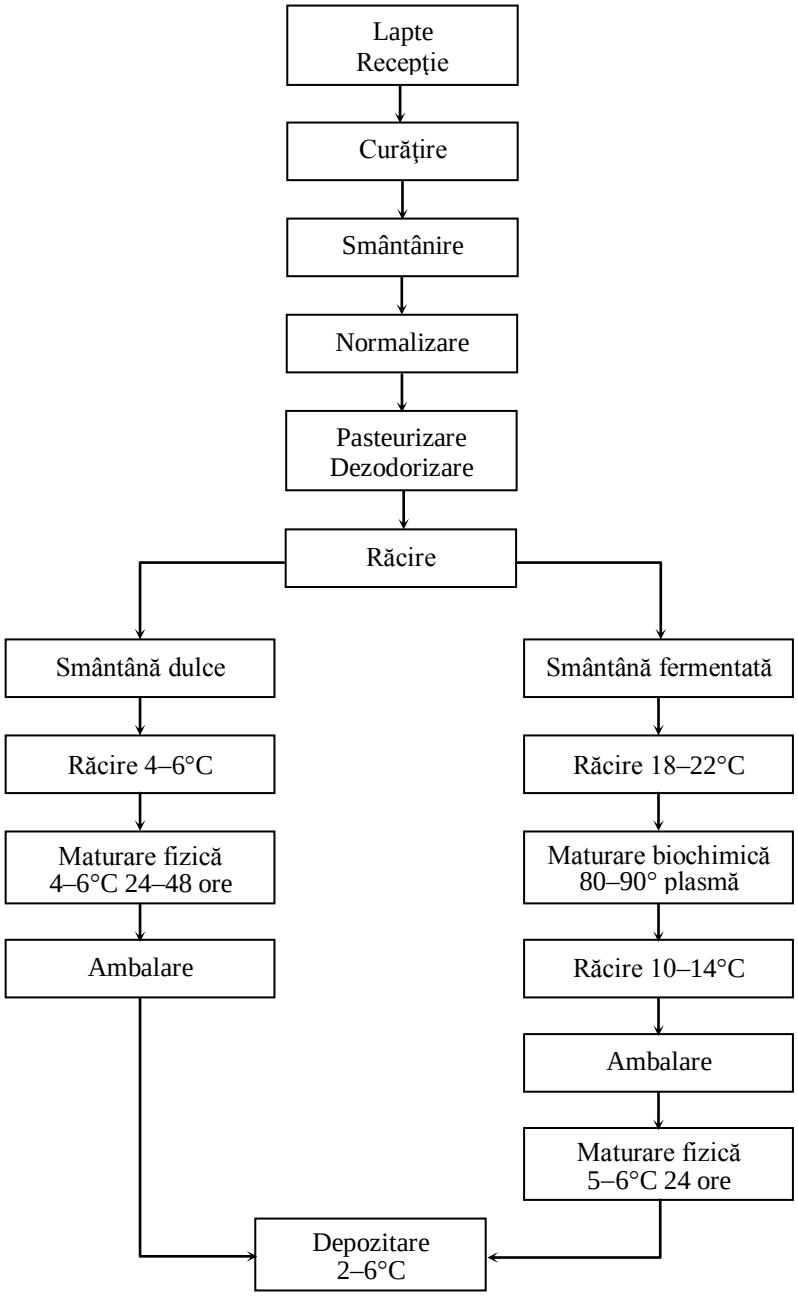
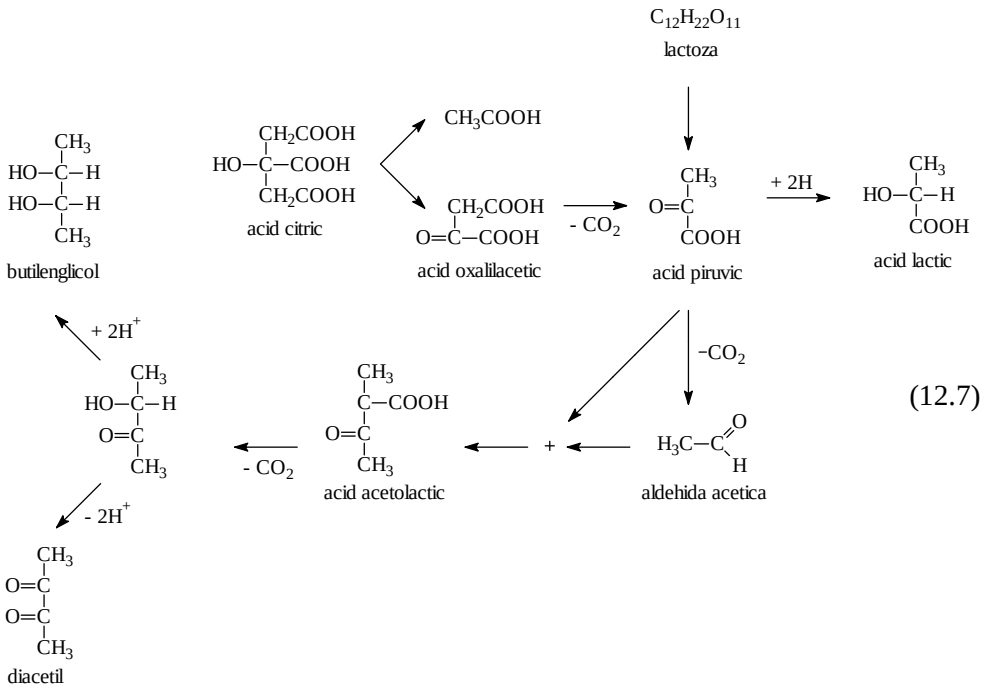


Fig.12.5 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a smântânii pentru alimentaţie

Pasteurizarea smântânii se face la temperatura de 85°C, urmând o răcire bruscă iar dezodorizarea substanţelor volatile cu miros neplăcut din smântâna fierbinte se realizează sub vid parţial. *Răcirea* smântânii se face în sistem închis sau deschis, în instalaţii cu sistem tubular. *Maturarea* smântânii reprezintă procesele fizice şi chimice la care este supusă smântâna în scopul obţinerii unei consistenţe cremoase, a aromei şi gustului caracteristic. Se realizează prin menţinerea smântânii la t = 2–8°C (maturarea fizică) sau cu culturi de bacterii lactice care se adaugă în smântâna după pasterurizare (maturare biochimică), după reacţiile următoare:



(12.7)

Când smântâna nu este bine păstrată, are loc procesul de oxidare a grăsimilor, în prezenţa ionilor de Cu, Fe, cu formare de peroxizi, proces numit *râncezire*, conform reacţiei (10.4).

Dacă smântâna nu este suficient fermentată, ea are o consistenţă fluidă nu se poate bate, are gust şi miros necorespunzător.

12.6 Tehnologia preparării untului

Untul este produsul obţinut prin baterea smântânii din lapte şi conţine minim 80% grăsime, 16–18% apă, restul substanţă uscată negrasă, emulsie de tipul apă în grăsime (A/G).

Tehnologia fabricării untului cuprinde două faze principale: separarea smâmtânii de lapte (smântânirea) şi transformarea smântânii în unt.

În funcţie de locul unde se face smântânirea laptelui, există două variante ale procesului tehnologic, după cum se prezintă în schema din figura 12.6.

La prepararea maielelor pentru unt se întrebuinţează culturi mixte de bacterii aromatizante şi acidifiante care se pot găsi sub formă lichidă sau praf. Culturile pure se pot însămânţa în lapte smântânit sau în lapte integral. Maiaua trebuie să aibă un coagul de consistenţă gelatinoasă sau să fie "floconos", prezentând şi bule de gaze. Gustul trebuie să fie aromat, acid 85–100°T.

"*Baterea*" *smântânii* are drept scop unirea globulelor de grăsime (faza discontinuă), dispersate fin în plasma smântânii (faza continuă). Are loc o inversare de faze, untul cu aproximativ 80–83% grăsime alcătuind faza continuă, iar plasma (apa şi substanţa uscată negrasă), pe cea discontinuă. Se cunosc trei procedee de "batere" a smântânii:

a. prin *aglomerare*, discontinuu în putinee metalice sau continuu în instalaţii speciale. În acest caz, globulele de grăsime din smântână sunt unite şi aglomerate sub formă de granule care se sudează prin malaxare;

b. prin *concentrare*, în care caz globulele de grăsime din smântână sunt concentrate printr-o smântânire suplimentară, concentrarea fiind urmată de un tratament mecanic;

c. prin *combinare*, urmărind ca printr-un tratament mecanic violent să obţină o smântână destabilizată care prin centrifugare se separă în două faze: faza grasă cu 80–90% grăsime şi plasmă. Faza grasă poate fi tratată termic sau în vid, concentrată şi degazată. Untul finit se obţine prin combinarea grăsimii cu apă şi în continuare se procedează la solidificarea grăsimii şi la emulsionarea apei adăugate.

"Baterea" smântânii este influenţată de proprietăţi fizico-chimice (conţinutul de grăsime al smântânii 28–35%, obţinut la t = 2–4°C), aciditatea smântânii (pH = 4,9–5,4; 38°T), parametri tehnologici ca: temperatura de "batere" (7–10°C vara, 10–14°C iarna), construcţia, gradul de umplere (40% optim), şi turaţia putineiului (28–35 rot/min), debitul de smântână ,viteza de batere, timpul de batere (40–45 min).

"Baterea" se consideră terminată când bobul de unt are 3–4 mm. După batere urmează îndepărtarea "zarei" şi spălarea untului. *Spălarea* se face cu apă cu t = 7–12°C direct în putinei sau în instalaţia cu funcţionare continuă, prin pulverizarea apei în jet oblic asupra zarei sau granulelor de unt, care cad în plan vertical sau la presiune. Spălarea *se recomandă* pentru untul prelucrat în putinee cu valţuri, când zara este repartizată sub formă de picături mari, deci nu este realizată o repartizare uniformă şi pentru untul obţinut din smântână din calitate inferioară şi untul păstrat la temperaturi ridicate. Spălarea *nu se recomandă* când zara reţinută de unt este repartizată uniform sub formă de picături fine, când untul este obţinut din smântână de calitate superioară şi când untul este destinat consumului imediat sau se păstrează la temperaturi negative.

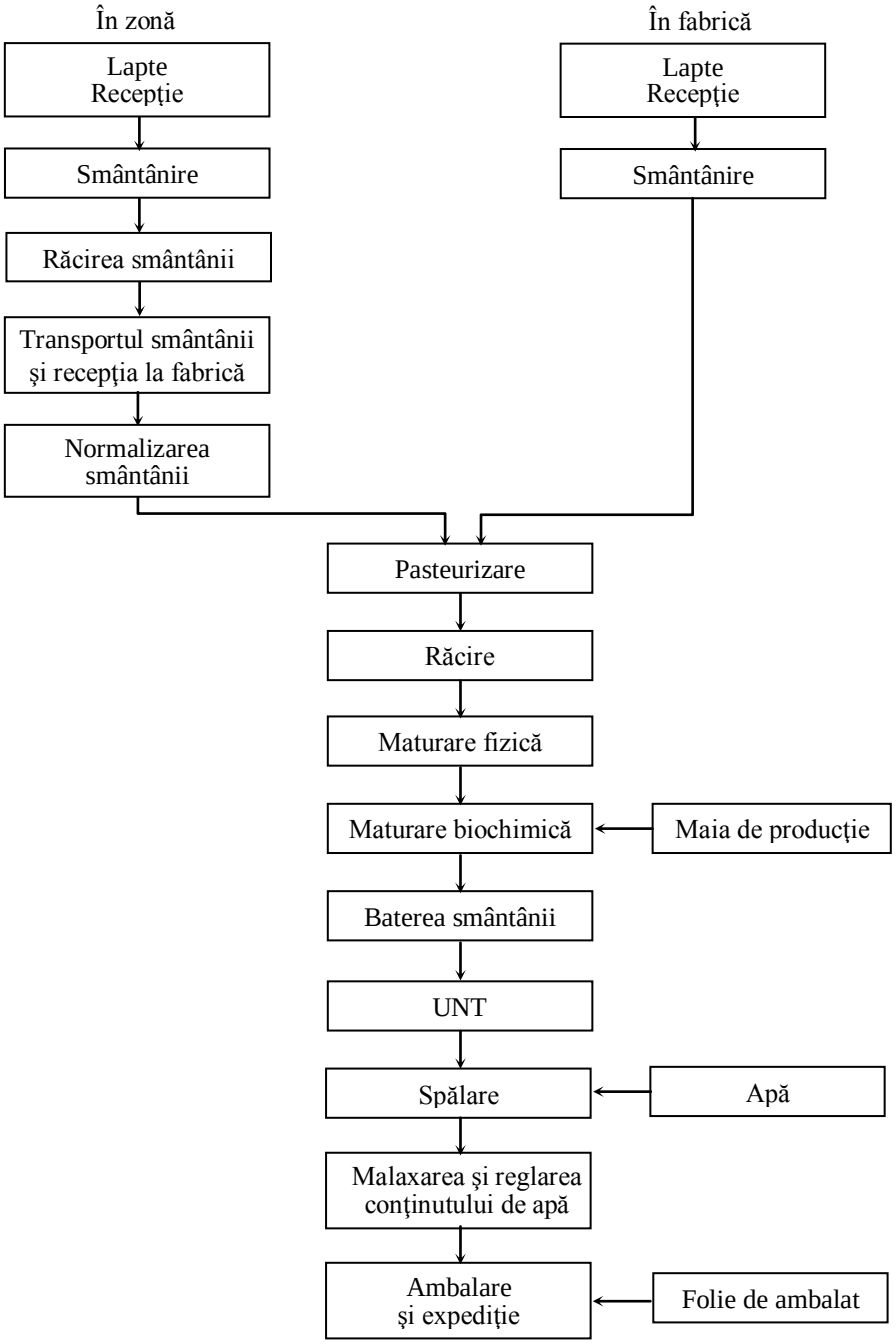


Fig. 12.6 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a untului

Spălarea prezintă şi unele *dezavantaje*: odată cu zara se îndepărtează şi o parte din substanţele de aromă (50–60%); se îndepărtează şi pelicula protectoare formată din proteine şi lactoză a bolului de unt, ceea ce favorizează oxidarea grăsimii de către oxigenul atmosferic; scade randamentul de unt cu circa 0,55%.

Malaxarea untului urmăreşte transformarea boabelor de unt într-o masă omogenă (cu ajutorul valţurilor) dispersarea şi repartizarea uniformă a picăturilor de apă, eliminarea excesului de apă, reglarea conţinutului de apă în unt.

Ambalarea untului se face, atât în lăzi de lemn căptuşite cu hârtie pergaminată, cât şi în calupuri de pachete de gramaje diferite, cu scopul de a-l feri de influenţa mediului exterior.

Consumarea untului se face prin refrigerea la 4–6^{o}C (2–3 săptămâni), 0–2°C (4–5 săptămâni), prin congelare la –10°C (3 luni), la –15°C (3–6 luni) şi la –20°C (7–10 luni).

Untul prezintă *defecte* ca: gust de seu, oxidat, rânced când sunt oxidate triglicidele nesaturate cu oxigen atmosferic, gust de iute (datorită hidrolizei grăsimilor cu formare de acizi volatili bibazici, caprioic sau apariţia metilcetonelor), gust de peşte (descompunerea lecitinei sub acţiunea acidului lactic sau a microorganismelor cu formare de trimetil amină), gust şi miros de varză, napi, brânză (descompunerea sustanţelor azotoase din unt sub acţiunea micro-organismelor, când maturaţia se face la temperaturi prea ridicate), gust şi miros acru (descompunerea lactozei sub influenţa bacteriilor lactice în acid lactic), mucegai (când umiditatea relativă a aerului este mai mare de 85% şi temperatura nu este sub –10°C), picături mari de apă în unt (malaxarea insuficientă) , unt sărat (dispersarea neuniformă a sării).

12.7 Tehnologia preparării brânzeturilor

Brânza este produsul proaspăt sau maturat, obţinut prin scurgerea zerului, după coagularea laptelui, a smântânii, a laptelui smântânit, a zarei sau a amestecu-lui unora sau a tuturor acestor produse.

Tehnologia fabricării brânzeturilor cuprinde următoarele faze:

– controlul şi tratarea laptelui;
– închegarea laptelui (culturi lactice, cheag);
– prelucrarea coagului (eliminarea zerului);
– obţinerea caşului şi prelucrarea lui;
– fermentarea caşului şi maturarea brânzei;
– depozitarea şi ambalarea brânzeturilor.

Coagularea are loc, fie cu cazeină, fie cu acid clorhidric, conform reacţiei (12.1), când se obţine paracazeinatul de calciu.

Prelucrarea coagulului are drept scop eliminarea zerului în cantitatea corespunzătoare sortimentului de brânză care se fabrică. Eliminarea zerului este favorizată de aciditatea coagulului, de mărunţirea lui cât mai intensă şi de temperatura mai ridicată. Coagulul, care la început este moale, se contractă (concomitent cu începerea eliminării de zer, fenomen cunoscut sub numele de sinereză). Fazele de prelucrare a coagului sunt: tăierea în coloane (cu ajutorul unei "săbii"), tăierea coloanelor de coaguri (cu un căuş), amestecarea masei de coagul în scopul deshidratării boabelor de coagul, eliminarea parţială a zerului, scoaterea coagulului sub formă de boabe.

Obţinerea caşului se realizează atunci când boabele de coagul pregătite pentru a fi scoase din cazan şi puse în forme, dacă sunt strânse în mână, se lipesc, obţinându-se aşa-numitul ″boţ″, care la o uşoară frecare în palmă trebuie să se desfacă. Dacă mai sunt lipicioase înseamnă că uscarea boabelor nu este terminată şi trebuie continuată deshidratarea. Prelucrarea coagului fiind diferită în raport cu sortimentul de brânză, şi introducerea în forme va fi diferită.

Fermentarea şi *maturarea* brânzei produce transformări ale componenţilor brânzeturilor, adică ale substanţelor proteice, lactozei şi a grăsimii. Caşul este coagulul presat, având componenţii laptelui cu un început de transformare sub acţiunea culturilor de bacterii lactice, a enzimelor acestora şi a celor coagulante. Se mai numeşte "caş crud " sau "caş verde", lipsit de gust şi aromă, are o consistenţă tare, cauciucoasă, este indigest. Fermentaţia începe după adăugarea culturilor lactice şi a enzimelor coagulante în lapte, lactoza trece parţial în acid lactic, proteinele în peptone, apoi în polipeptide şi aminoacizi, grăsimea în acizi cetonici şi cetone (gustul picant al caşului). Fermentarea şi maturarea brânzeturilor se desfăşoară în camere adecvate, cu condiţii speciale de umiditate, de temperatură, de aerisire. Coaja brânzeturilor se spală cu saramură sau lapte de var pentru evitarea mucegaiurilor nedorite, se întorc pentru a preveni deformarea lor şi a permite o maturare uniformă.

Depozitarea se face în spaţii cu temperatură scăzută, 0–10°C, iar *ambalarea* se face cu scopul prevenirii unor modificări fizico-chimice, organoleptice şi mecanice. Se foloseşte: hârtie pergaminată, folii de aluminiu, celofan, parafină în amestec cu cerazină sau ceruri microcristaline, materiale şi emulsii plastice (acid sodic, sodat de potasiu) pelicule plastice (folii, pungi), ambalaje din polietilenă, P.V.C., polistiren. Ambalajele trebuie să asigure protejarea mecanică şi igienică a brânzei, să reducă pierderile de umiditate, să prevină mucegaiurile, să fie impermeabile pentru apă şi oxigen şi permeabile pentru CO_2 , să nu imprime brânzei miros şi gust străin, (cu excepţia coajei de brad).

Brânzeturile prezintă şi unele *defecte*, determinate de calitatea necorespunzătoare a materiei prime, de procesul tehnologic neindicat sortimentului respectiv, de unii dăunători microscopici sau macroscopici (mucegaiuri, insecte, rozătoare etc.).

De menţionat că, diferitele sortimente de brânzeturi, obţinute după felul laptelui utilizat în funcţie de conţinutul de grăsime, după calitate, după procesul tehnologic, constituie obiectul altor cursuri de specialitate.

12.8 Valorificarea subproduselor lactate

Prin *subproduse* de fabricaţie se înţeleg produsele derivate din materia primă, în cursul transformării sale în produse finite.

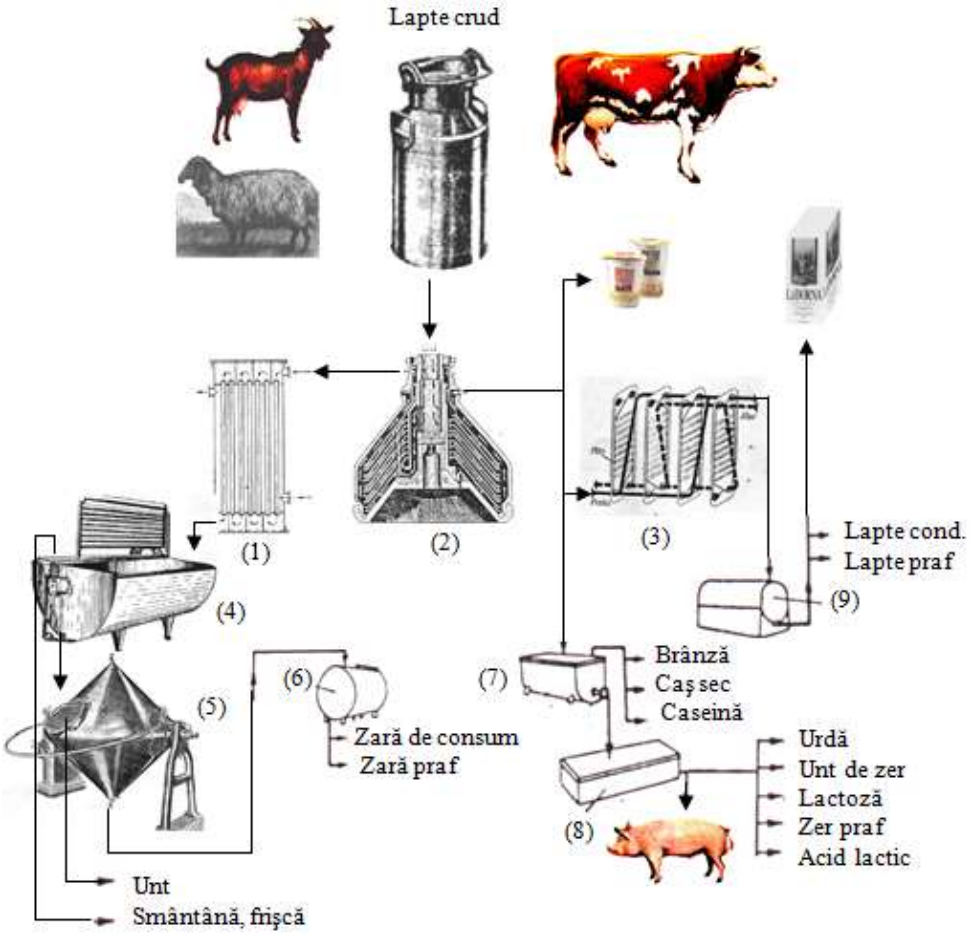


Fig. 12.7 Schema diversificării produselor lactate : 1 - răcitor; 2 - centrifugă; 3 - pasteurizator; 4 - vană pentru smântână; 5 - putinei pentru unt; 6 - rezervor pentru zară; 7 - rezervor lapte pentru brânză; 8 - rezervor zer; 9 - rezervor lapte smântânit şi pasteurizat.

Astfel, în industria laptelui, la prelucrarea acestuia în unt şi brânzeturi, rezultă şi subproduse: laptele smântânit, zara de la fabricarea untului şi zerul de la fabricarea brânzeturilor. Valorificarea raţională a acestor produse permite nu numai realizarea unei reduceri considerabile a costului de producţie al produselor principale, dar şi lărgirea bazei de materii prime pentru obţinerea de sortimente noi de produse alimentare, furajere şi tehnice.

Gama produselor obţinute din prelucrarea laptelui este prezentată în figura 12.7.

12.9 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Ca în orice spaţiu de producţie alimentar, în unitatea de obţinere a produselor lactate trebuie să se respecte normele de tehnica securităţii muncii şi igienă.

Astfel, toate utilajele, mijloacele de transport, conductele vor fi dotate cu echipamentele corespunzătoare. Nu se vor ocupa căile de acces. Personalul muncitor trebuie să fie instruit corespunzător atât pentru procesul de producţie cât şi pentru modul de întreţinere a unităţii de producţie şi a principalelor utilaje şi instalaţii, pentru evitarea unor accidente de muncă. Alături de normele de protecţia muncii, în acest sector se dă o importanţă deosebită condiţiilor meteorologice şi influenţei lor asupra organismului uman. Astfel, temperatura, umiditatea, viteza aerului, radiaţia termică de la izvoarele de căldură se menţin în limitele stabilite pentru a nu crea îmbolnăvirea celor ce stau în aceste medii.

De aceea, este necesar ca inginerii şi tehnicienii din fabricile de produse lactate să analizeze periodic toate etapele proceselor tehnologice, utilajele şi instalaţiile cu care sunt înzestrate fabricile respective, căutând metodele cele mai bune pentru protecţia muncii şi îmbunătăţirea continuă a lor.

13. TEHNOLOGIA PÂINII ŞI A PRODUSELOR DE PANIFICAŢIE

13.1 Consideraţii generale

Pâinea şi produsele de panificaţie constituie alimente de bază în hrana omului. Produsele de panificaţie şi făinoase se clasifică după cum urmează:

I. Produse de panificaţie, care cuprind:

A. Pâinea şi produse de franzelărie:

1. Clasice: pâinea şi produse de franzelărie (franzele, cornuri, chifle, împletituri etc.).

B. Produse speciale de franzelărie şi dietetice:

1. Speciale: cozonaci (simpli, cu stafide, cu mac, cu nucă etc.) şi checuri (cu fructe, cu rahat etc.).

2. Dietetice: pâinea graham, pâinea hiposodică (fără sare), pâinea cu germeni, pâinea cu tărâţe (7 – 13%) şi pâinea proteică (hipoglucidică).

C. Produse de covrigărie: covrigi simpli şi sticks-uri.

II. Produse făinoase:

A. Biscuiţi.

B. Produse de patiserie şi plăcintărie: produse din aluat fluid (pişcoturi, blaturi, rulade, vafe şi napolitane), produse din aluat consistent (turtă dulce) şi produse de plăcintărie.

C. Paste făinoase: simple, cu ouă şi cu adaosuri nutritive (pastă de tomate, de spanac, morcovi, gluten, cazeină, lapte, extract de carne, paste şi făinuri de fructe).

13.2 Caracterizarea materiilor prime şi auxiliare

Materia primă de bază ***făina***, în special făina de grâu, iar pentru unele sortimente de pâine, făina de secară. Făina se obţine prin măcinarea grâului sau a secarei la moara de măcinat grâu sau secară. După separarea târâţelor, printr-o succesiune de operaţii de cernere şi după efectuarea analizelor de laborator, făina se

depozitează pe sortimente, după care se foloseşte pentru prepararea produselor de panificaţie.

Printre ***caracteristicile fizice*** ale făinii se numără culoarea şi granulaţia. În funcţie de culoarea acesteia făină este albă, semialbă (intermediară) şi neagră, din care se obţine pâine albă, semialbă, neagră.

Culoarea (aspectul) făinii este determinată de diferite părţi ale structurii anatomice ale bobului: albă, de către corpul făinos (endosperm) al bobului; alb-gălbuie, datorită unor părţi din învelişul bobului (tărâţe) şi pigmenţilor carotinoizi din bob; alb-cenuşie, când intră şi pigmenţii flavonici de culoare închisă din tărâţe; gălbuie pronunţată, datorită pigmenţilor carotinoizi ai bobului de grâu dur.

Granulaţia (fineţea) făinii se referă la mărimea particulelor care o compun: fină (netedă, moale) cu particule mici, recomandată pentru patiserie; grişată (aspră) cu particule mari (≅ 45 μm), recomandată pentru pastele făinoase; medie, recomandată pentru pâine.

Granulaţia făinii se delimitează la anumite procente de "refuz" (reziduu) şi de "cernut" (trecere) prin două site cu ochiuri de mărime determinată.

Compoziţia chimică a făinii influenţează calitatea produselor de panificaţie. Făina este alcătuită din *substanţă uscată* 90% şi *apă* 10%.

Substanţa uscată este alcătuită din glucide, proteine, substanţe minerale, lipide sau acizi graşi superiori, vitamine şi enzime.

a. *Glucidele* conţin amidon (60 - 70% în făină neagră, 70% în făina semialbă, 75% în făină albă), glucoză, zaharoză şi maltoză (1,1% în făină albă, 1,5% în făină semialbă, 2% în făină neagră).

Amidonul $(C_6H_{10}O_5)_n$ sub formă de granule (0 - 15 μm la făină de grâu, 10 - 60 μm la făină de secară), care conţine amiloza şi amilopectina. Amidonul se hidratează la 20 - 50°C , se "umflă" la 60°C şi se gelifică la peste 60°C, datorită amilozei care prin dizolvare în apă formează o soluţie coloidală, iar amilopectina absoarbe o mare cantitate de apă, rezultând un clei de amidon. Cu cât făina este de extracţie mai mică (albă) şi de calitate mai bună, cu atât gelifierea amidonului este mai avansată şi, ca urmare, miezul produsului apare mai uscat. Amidonul formează zaharuri fermentescibile, care servesc drept sursă pentru formarea dioxidului de carbon, necesar "afânării" aluatului.

Glucoza $C_6H_{12}O_6$ serveşte drept sursă pentru formarea dioxidului de carbon necesar "afânării" aluatului.

Celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$, care nu este dorită, provine din măcinişul învelişului boabelor şi a stratului aleuronic, diminuează însuşirile aluatului şi înrăutăţeste calitatea produselor.

b. *Protidele* (proteinele) se găsesc în făină sub formă de proteine asimilabile şi neasimilabile (cornoase) provenind de la stratul aleuronic, sau învelişul bobului. Principalele proteine sunt gliadina şi glutenina din care rezultă glutenul, substanţă

asimilabilă. Glutenul umed reprezintă un gel coloidal puternic umflat, care conţine circa 60 - 70% apă, restul substanţă uscată alcătuită din proteine 75 - 90% şi cantităţi mici de amidon, celuloză, grăsimi, zaharuri şi substanţe minerale. La coacerea aluatului, glutenul suferă procesul de coagulare, astfel că peliculele de gluten care înglobează granulele de amidon parţial gelifiate formează pereţii porilor miezului de pâine. Calitatea glutenului se exprimă prin *indicele de deformare*, respectiv diferenţa dintre diametrul pe care îl capătă o sferă formată din 5g gluten umed menţinută o oră la 30°C şi diametrul iniţial. Conţinutul de gluten pentru făina albă este 26%, pentru făina neagră este 24%, pentru făina produselor de patisetie 20% şi pentru făina pastelor făinoase 30%.

c. *Substanţe minerale*, cunoscute în mod curent sub denumirea de "cenuşă" (se determină prin calcinarea făinii) sunt elementele: P, K, Na, Ca, S, Si, urmate de Fe, Mn, în cantităţi mai mici şi F, I, Al, doar urme. Elementele se găsesc în conţinut mai mare în făinile de extracţie mare (1,75% cenuşă în făina neagră, 0,90% cenuşă în făina semialbă, 0,68% cenuşă în făina albă). Elementele, îndeosebi calciul, contribuie la alcătuirea valorii alimentare a produselor.

d. *Grăsimile* (lipidele), se găsesc sub formă de glicide, circa 1% în făina albă, 2% în făina neagră, 1,2 - 2,1% în făina de secară.

e. *Vitaminele*, compuşi organici cu structură complicată, care se întâlnesc, sunt: B_1 (aneurina sau tiamina) numită şi vitamina antiberi-beri, sintetizează grăsimile rezultate din glucide; B_2 (riboflavina) pentru oxidoreducerea celulară, PP (nicotinamida sau niacinamida) vitamină antipelagroasă.

f. *Enzimele* (fermenţi), catalizatori biochimici, dintre care se amintesc: amilazele (α, β) care prin scindarea amidonului din aluat, conduc la formarea de zaharuri fermentabile necesare fermentării în vederea "afânării" aluatului şi proteazele prin activitatea cărora se scindează legăturile peptidice ale lanţurilor proteice, înrăutăţind astfel însuşirile aluatului.

Însuşirile tehnologice ale făinii sunt determinate de compoziţia sa chimică. Proprietăţile tehnologice ale făinii sunt numite "însuşiri de panificaţie" şi acestea sunt:

a. *Capacitatea de hidratare* reprezintă însuşirea făinii de a absorbi apa atunci când vine în contact cu aceasta la prepararea aluatului. Depinde de un conţinut ridicat de gluten, de gradul de extracţie (fiind mai mare la făinurile negre), de fineţea, respectiv granulaţia făinii (fiind mai mare la făinurile fine) şi de umiditatea făinii (cu cât este mai mare cu atât reduce capacitatea de hidratare). În funcţie de capacitatea de hidratare, făinurile se pot clasifica pe categorii de calitate, astfel: foarte bună (58% hidratare la făină albă, 60% la făină semialbă, 64% la făină neagră), bună sau medie (54 - 58% hidratare la făină albă, 58 - 60% la făină semialbă, 60 - 64% la făină neagră), satisfăcătoare (sub 45% hidratare la făină albă, sub 58% la făină semialbă, sub 60% la făină neagră).

b. *"Puterea" făinii* reprezintă însuşirea de a forma un aluat cu anumite proprietăţi "reologice" (elastico-plastice) şi este determinată de conţinutul de gluten şi de calitatea acestuia.

c. *Capacitatea de a forma şi a reţine gazele de fermentaţie* reprezintă o însuşire de mare importanţă a făinii, cu deosebire pentru aluatul care este supus afânării pe cale biochimică, de această capacitate depinzând volumul produselor şi porozitatea miezului. Formarea gazelor este condiţionată de conţinutul făinii în zaharuri simple, iar reţinerea gazelor de fermentaţie în aluat depinde, în cea mai mare parte, de cantitatea şi calitatea glutenului.

Calitatea făinii conform normativelor în vigoare se **verifică** după caracteristicile fizice, chimice şi însuşirile tehnologice. Astfel se verifică: culoarea făinii (organoleptic şi chimic), mirosul, gustul, infestarea cu acarieni, impurităţile metalice (gravimetric, cu magnet), granulaţia (prin cernere), conţinutul de gluten umed (gravimetric), umiditatea făinii (gravimetric, prin încălzire în etuvă), cenuşa (gravimetric, prin calcinare în cuptor electric la 600 - 900°C), aciditatea (prin titrarea cu soluţie de NaOH 0,1 n), capacitatea de hidratare (prin metoda "bilei" de aluat care nu lasă urme pe degete şi nu se lipeşte de o suprafaţă de sticlă), "puterea" făinii (determinarea cu o riglă specială a "valorii metrice" într-un timp determinat a variaţiei consistenţei unui aluat), capacitatea de a forma şi a reţine gazele de fermentaţie (cu aparate corespunzătoare), comportarea făinii în procesul tehnologic din momentul formării aluatului până la obţinerea produsului finit (metoda de coacere de laborator).

Cantitatea de făină necesară se verifică prin cântărire pe baza baremului de umiditate.

Materiile auxiliare din procesul tehnologic sunt în general cele utilizate pentru:

a. *Dospirea* aluatului. La fabricarea produselor de panificaţie se utilizează, în exclusivitate, *afânători* biochimici (drojdie), la fabricarea biscuiţilor şi a produselor de patiserie, afânători chimici ($NaHCO_3$ şi NH_4HCO_3); la fabricarea pastelor nu se utilizează afânători.

Afânătorii biochimici sunt drojdia comprimată (Saccharomyces cerevisiae) sau drojdia lichidă cu malţ sau hamei şi cu bacterii acidolactice. Drojdia comprimată are masă compactă cu suprafaţa netedă, nelipicioasă, de consistenţă densă având culoare cenuşie până la brun-deschis, cu nuanţă gălbuie. Drojdia uscată nu prezintă aglomerări, este sfărâmicioasă, de culoare galben-cafenie uniformă, cu miros uşor de alcool, cu gust plăcut de fructe. Drojdia comprimată are o umiditate de 76%, iar cea uscată 9%, o durată de creştere de 90 minute.

Drojdia lichidă, reprezintă o cultură de drojdii pentru panificaţie într-un mediu prielnic, apos, alcătuit în principal din făină opărită sau din zahăr şi malţ. Drojdia lichidă cu hamei, care este mai larg utilizată, se prepară din floare de hamei

prin fierbere cu apă. Extractul obţinut la 90-98°C se divide în două părţi egale. Cu o parte se opăreşte o cantitate de făină, se frământă, se lasă 2-3 ore pentru zaharificare cu zaharoză, se omogenizează, se lasă încă 8 ore pentru fermentare împreună cu o cantitate de drojdie pregătită din "cuibul" de drojdie de panificaţie. Se adaugă apoi cealaltă parte de extract de hamei şi se lasă timp de 6 ore la temperatura camerei, pentru fermentare, după care se foloseşte la prepararea "maielei". Maiaua se obţine din făină, drojdie lichidă şi apă.

Afânătorii chimici utilizaţi sunt substanţe care, datorită temperaturii, dau naştere la dioxid de carbon, cum sunt dicarbonatul de sodiu $NaHCO_3$, de amoniu NH_4HCO_3 sau carbonatul de amoniu $(NH_4)_2CO_3$, conform reacţiilor:

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (13.1)$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow H_2O + 2\ NH_3 + CO_2 \quad (13.2)$$

$$NH_4HCO_3 \rightarrow H_2O + NH_3 + CO_2 \quad (13.3)$$

b. *Prepararea* aluatului: sare comestibilă, apă, grăsimi alimentare.

Sarea comestibilă, NaCl, se adaugă pentru a da gust şi pentru a îmbunătăţi proprietăţile aluatului, făcându-l mai elastic.

Apă tehnologică hidratează făina şi formează glutenul care condiţonează obţinerea aluatului. Ea trebuie să fie potabilă, fără gust, fără miros, cu duritate cuprinsă între 5 - 20°d.

Grăsimile alimentare, uleiul de floarea soarelui sau amestecul de ulei de floarea soarelui cu ulei de soia (pentru produsele de franzelărie), plantolul (ulei solidificat), untul, margarina, untura de porc (pentru produsele de plăcintărie). Ele contribuie la formarea gustului produselor, la mărirea valorii alimentare, reţinerea aerului pentru aspectul de fragezitate. Funcţia tehnologică a grăsimilor se bazează pe plasticitate. Deci ele sunt grăsimi pentru coacere a biscuiţilor, pentru patiserie, creme, fie emulsionate, fie spumante şi grăsimi vegetale solidificate (şorteninguri) pentru procesele continue.

c. *Îndulcirea* aluatului: zahărul (zaharoza) cristalizat, pudră (farin) şi sub formă de sirop (zahăr invertit), mierea (glucoză, fructoză, zaharoză, proteine, substanţe minerale, acizi organici, pentru produsele de patiserie), glucoză lichidă (sirop concentrat din glucoză, maltoză, dextrine şi apă), extractul de malţ (dimalţul) pentru pâine şi produsele de franzelărie (conţine zaharuri, proteine, substanţe minerale şi apă).

d. Prepararea produselor *speciale*: *ouăle* proaspete şi praful de ouă, *laptele* (de vacă, pasteurizat sau lapte praf), l*egumele* (cartofii sub formă de pastă, tomatele şi spanacul, pentru sortimentele de paste făinoase sub formă de pastă, dovleacul şi varza în stare crudă, pentru produsele de plăcintărie), *fructele confiate* (coji de citrice, stafide sau preparate din fructe sub formă de marmelade, gemuri,

dulceţuri), *aromele* (vanilina, etilvanilina, uleiuri eterice provenite din lămâi, portocale, mandarine, zmeură, migdale, amandine, cafea, scorţişoară, rom), *condimentele* (seminţe de chimen, susan, coriandru, mac), *coloranţi alimentari*.

e. *Ambalare şi transport*: hârtia, cartonul, celofanul, foliile de mase plastice, lăzi sau navete din lemn sau din plastic.

f. *Coacere*: combustibili diverşi.

g. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie*: sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3-10%), lapte de var (soluţie 1%), clorură de var (soluţie 0,3 - 0,4%), formaldehidă (soluţie 0.5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

Drept **utilităţi** sunt folosite: aerul comprimat, aburul, apa de răcire, energia electrică }i termică.

13.3 Pregătirea materiilor prime şi auxiliare

Făina şi celelalte materii prime şi auxiliare sunt depozitate în locuri uscate, ferite de mirosuri sau insecte (dăunătorii de hambar), pentru a se păstra toate calităţile şi proprietăţile fizice şi chimice ale acestora. Manipularea lor se face normal sau automatizat-mecanizat.

Făina lipsită de miros şi gust se amestecă cu ajutorul amestecătorului (pentru normalizare se face amestecarea cu "timocul"), se cerne (pentru îndepărtarea eventualelor impurităţi) cu site, manual sau mecanic (cernător-vibrator, vertical, centrifugal orizontal).

Afânătorii se pregătesc în apă caldă (30 - 35°C), într-un agitator mecanic simplu sau centralizat, continuu, împreună cu sarea în concentraţie de 30% care se dizolvă în prealabil în apă tehnologică încălzită la 25 - 35°C.

De asemenea, se pregătesc şi celelalte materii prime (grăsimile, zahărul etc.) în diverse moduri după specificul materiei respective, prin dizolvare sau lichefiere la temperaturi de peste 30°C.

Ouăle întregi se înmoaie în soluţie alcalină de Na_2CO_3 0,5%, se spală cu soluţie de $CaOCl_2$ 2%, se clătesc, se usucă, se sparg şi se amestecă.

Legumele, fructele confiate, aromele şi condimentele se pregătesc fiecare după necesităţi }i caracteristici.

13.4 Tehnologia preparării produselor de panificaţie

Pentru prepararea pâinii şi a produselor de franzelărie se utilizează schema din figura 13.1.

***Prepararea aluatului*, c**onform schemei din figura 13.1, cuprinde operaţiile următoare:

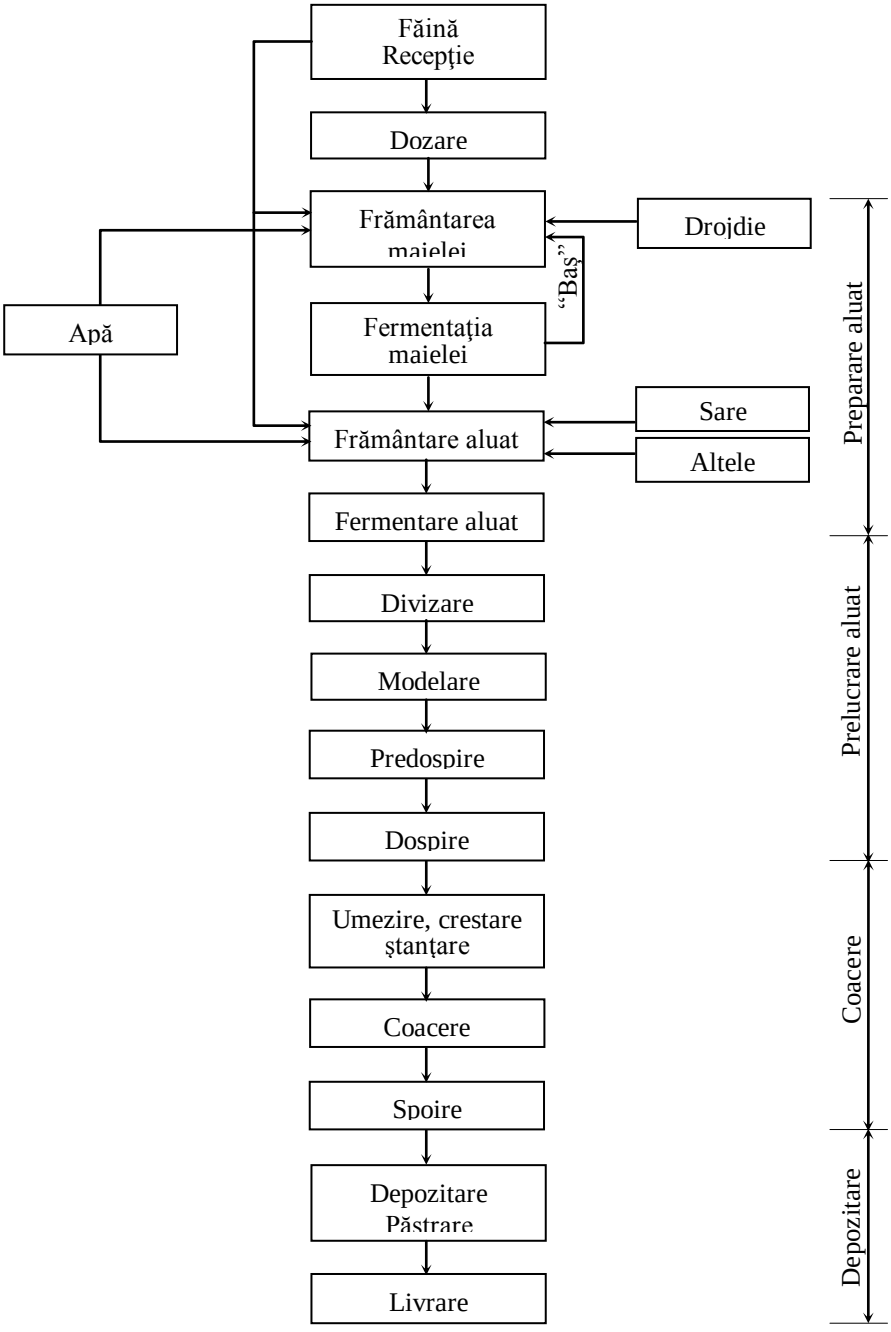


Fig.13.1 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a pâinii şi a produselor de franzelărie

a. *Dozare* a materiilor prime şi auxiliare, pregătite în prealabil, corespunzător: cântărire pentru cele solide, măsurare volumetrică pentru cele lichide.

b. *Frământarea* aluatului, formată din trei faze: *amestecarea* componentelor aluatului (hidratarea), *solubilizarea* componentelor făinii sub influenţa apei şi umflarea proteinelor generatoare de gluten, *modificarea* structurii proteinelor din aluat. Frământarea se face în malaxoare (cu braţ ramificat, colivie, braţ planetar, ax orizontal) la o temperatură de 30 - 32°C într-un timp considerat pentru a obţine un aluat omogen. Un model clasic de malaxor se prezintă în figura 13.2.

Fig.13.2 Modelul clasic al unui malaxor

c. *Fermentaţia aluatului* se face cu scopul de a obţine aluat bine afânat, din care să rezulte produse crescute (cu volum mare, având miez poros şi elastic). În acest timp, prin procese chimice, se modifică glucidele (zaharoza trece în glucoză şi frutoză şi creşte conţinutul în zaharuri), prin procese enzimatice se rup lanţurile glucozidice de amiloză şi amilopectină (din amidon cu formare de dextrine, maltoză) şi prin procese microbiologice se înmulţesc drojdiile şi bacteriile acidogene. Fermentaţia are loc la 26–30°C pentru prospătură şi maia şi 30–32°C pentru aluat. Se foloseşte o metodă indirectă cu maia sau prospătură şi directă prin frământarea într-o singură etapă a tuturor materiilor prime din care se obţine aluatul. Durata fermentaţiei pentru prepararea aluatului variază cu natura semifabricatului, sortul şi calitatea făinii utilizate. Timpul variază de la 25 minute pentru făina neagră, la 60 minute, pentru făină albă.

Fermentarea se face în camere de fermentare sau agregate pentru fermentaţia continuă a aluatului (cu cuvă orizontală, celulară).

Prelucrarea aluatului cuprinde următoarele faze:

a. *Divizarea aluatului*, adică împărţirea acestuia în bucăţi de masă egală, prestabilită, operaţie care se face cu o maşină de divizat cu cameră şi piston sau o maşină cu cameră de divizare.

b. *Modelarea aluatului*, prin care se obţine forma caracteristică a produselor (rotundă, alungită, împletită etc.) cât şi structura uniformă a miezului, prin eliminarea golurilor mari, formate în timpul fermentaţiei. Se utilizează o maşină de rotunjit cu jgheaburi, cu benzi, de modelat lung, de rulat franzele şi cornuri.

c. *Predospirea şi dospirea finală* reprezintă etape ale fermentaţiei aluatului, procese care au loc în bucăţile divizate şi premodelate - predospire - (menţinerea în stare de repaus timp de 5–8 minute) şi în bucăţile modelate - dospire - (acumularea de CO_2 care condiţionează volumul şi structura porozităţii produselor, însuşire influenţată de intensitatea şi dinamica formării gazelor de fermentaţie şi capacitatea aluatului de a le reţine; are loc timp de 25 - 60 de minute. Se utilizează un predospitor cu benzi, dospitor mobil, tunel cu benzi, cu leagăne.

***Coacerea produselor*.** După ce bucăţile de aluat au dospit corespunzător, sunt supuse coacerii în timpul căreia, datorită căldurii cuptorului, aluatul se transformă în produs finit. În acest proces au loc o serie de modificări fizice, coloidale, biochimice şi microbiologice.

Înainte de a se introduce bucăţile de aluat pe vatra cuptorului pentru coacere, se face umezirea (spoirea) suprafeţei bucăţilor de aluat, pentru formarea luciului cojii produselor, crestarea aluatului oblic sau transversal pentru a da aspectul dorit, ştanţarea şi marcarea cu simbolul distinctiv al echipei care a fabricat produsul.

În timpul coacerii are loc *încălzirea aluatului* treptat, mai puternic straturile exterioare şi pe măsură din ce în ce mai mare cele dinspre centrul bucăţii. Mai întâi, la t_{cuptor} = 100–200^{o}C, în cuptor, datorită condensării vaporilor de apă din zona de aburire a cuptorului, suprafaţa superioară a aluatului preia căldura vaporilor condensaţi, ridicându-şi astfel temperatura până la circa 80°C şi alcătuind o pojghiţă subţire, elastică. Apoi, la t_{cuptor} = 250–260°C, temperatura suprafeţei exterioare a aluatului ajunge la circa 100°C, ceea ce corespunde cu momentul formării cojii, întrucât stratul periferic al bucăţii de aluat se deshidratează, prin evaporarea unei cantităţi mari de apă. În final, la t_{cuptor} = 180–200°C, încălzirea bucăţii de aluat se face mai lent. O parte din vaporii formaţi aici se deplasează spre coajă, datorită diferenţei de umiditate dintre zonele respective (fenomen numit "depresiune" de concentraţie); o altă parte a vaporilor însă, datorită diferenţei de temperatură, se deplasează în zona cu temperatură mai scăzută (fenomen numit "termo-depresiune"). Vaporii de apă care migrează spre coajă trec prin porii fini ai cojii în camera de coacere, iar cei ce migrează în interior se condensează, mărind astfel umiditatea zonei de miez învecinate. Dacă, în bucata de aluat temperatura scade de la coajă spre miez, zona de condensare avansează la fel, umiditatea va creşte de la coajă spre miez. Fenomenul în ansamblu poartă numele de *difuzie termică a umidităţii*. Prin urmare, temperatura în bucata de aluat va creşte, şi zona de condensare se deplasează spre centru. Această modificare a umidităţii, care

reprezintă mecanismul coacerii, se repetă până când întreaga masă de aluat ce se află sub coajă se transformă în miez. La finele coacerii, temperatura cojii ajunge la circa 150°C, iar a suprafeţei la circa 180°C, temperatura zonelor interioare ale cojii învecinate cu miezul circa 120°C, iar a părţii centrale a miezului la 95–98°C. Durata coacerii variază de la 30 la 70 de minute pentru produsele de franzelărie. În această etapă au loc diverse modificări ale componenţilor din aluat: *modificarea amidonului,* prin gelifiere, pe baza căruia se formează miezul pâinii, şi degradare enzimatică, cu obţinere de dextrină, maltoză şi glucoză şi *modificarea proteinelor* prin scăderea solubilităţii acestora, ceea ce duce la coagularea lor. În acest fel are loc definitivarea produsului finit, se formează coaja (brunificare), se formează aroma şi gustul pâinii, se modifică activitatea microflorei din aluat prin fermentaţia alcoolică intensă (ceea ce contribuie la creşterea volumului aluatului).

Coacerea se desfăşoară în cuptoare diferite: tunel, vatră, prin utilizarea gazului metan, a radiaţiilor infraroşii sau a microundelor.

Cuptoarele utilizate se caracterizează prin productivitate (mărimea suprafeţei de coacere, încărcarea specifică a vetrei, durata ciclului de coacere), prin indicele de utilizare intensivă (cantitatea de produse în Kg pe unitatea dimensiunii caracteristice a cuptorului, la 1 m^2 vatră, în unitatea de timp de 1 h), capacitatea de producţie, consumul de combustibil necesar coacerii produselor.

Depozitarea şi păstrarea produselor. După coacere, produsele sunt colectate cu ajutorul benzilor de transport sau pe mese de recepţie şi se aşază în rastele sau lădiţe (navete), care se trimit în depozit, unde se păstrează în condiţii de strictă igienă, până la expedierea la centralele de desfacere. În acest timp are loc răcirea produselor la t = 20°C. În timpul păstrării, produsele de panificaţie îşi modifică continuu însuşirile pe care le-au obţinut la finele procesului de coacere. După o perioadă, ele se degradează (se învechesc şi se alterează prin mucegăire şi infectare sau uscare).

După cum deja se cunoaşte, succesiunea fazelor şi operaţiilor care se efectuează în cadrul procesului de fabricaţie a produselor alcătuieşte *fluxul tehnologic*, iar utilajele dintr-un flux constituie o *linie tehnologică*. Liniile tehnologice utilizate pot fi clasice şi moderne, mai mult sau mai puţin mecanizate, aducând îmbunătăţiri în organizarea ritmică a fabricaţiei şi a creării condiţiilor de desfăşurare a fiecărei faze tehnologice.

Diferitele grade de *mecanizare* a liniilor se caracterizează prin: mecanizarea *parţială*, în care toate sau aproape toate operaţiile tehnologice (frământare, divizare, modelare etc.) se execută mecanic, însă trecerea semifabricatelor de la o operaţie la alta se face manual, mecanizarea *avansată*, în care, pentru o anumită parte a procesului tehnologic, se folosesc instalaţii complet mecanizate (de exemplu pentru pregătirea făinii, prelucrarea aluatului etc.), în timp ce în restul fabricaţiei se aplică mecanizarea parţială şi *complexă*, în care toate operaţiile se execută mecanizat, în

flux continuu, cu ajutorul unor utilaje şi instalaţii automatizate, adică dotate cu dispozitive care sunt reglate pentru anumiţi parametri tehnologici (temperatură, umiditate, durată etc.). Menţinerea constantă a parametrilor se realizează în mod automat.

Desfăşurarea procesului tehnologic cu mecanizare avansată şi cu mecanizare complexă, în flux continuu, prezintă următoarele caracteristici: necesită utilaje cu funcţionare continuă, care permit alimentarea şi debitarea într-un anumit ritm, ce se menţine uniform; dat fiind fluxul uniform de semifabricate, permite legarea mecanică a utilajelor, respectiv se pot intercala dispozitive de transfer, astfel încât executarea operaţiilor să nu necesite intervenţia directă a lucrătorului; asigură condiţii tehnologice şi igienico-sanitare optime pentru fiecare fază de fabricaţie, ceea ce contribuie la obţinerea produselor de bună calitate, în mod uniform.

Aceste mecanizări au permis folosirea diferitelor linii tehnologice cu mecanizare fie parţială, fie avansată, cu flux pe orizontală sau pe verticală.

În figura 13.3, se prezintă o *linie tehnologică clasică*, sugestivă, de preparare a pâinii, la capacitate medie de (40 t/24h), cu mecanizare avansată şi cu flux pe verticală.

Într-un astfel de flux, fazele şi operaţiile necesare pregătirii aluatului se realizează la un etaj superior al fabricii, aluatul fiind apoi răsturnat din cuve şi trecut prin intermediul unui jgheab, la palierul inferior, în buncărul maşinii de divizare. Un astfel de aranjament al fluxului nu permite legătura directă între secţia de frământare şi cea de prelucrare-coacere, pentru supravegherea în ansamblu a modului în care se desfăşoară procesul tehnologic.

După cum se observă din figura 13.3, grâul selectat este trecut la moara de măcinat grâu 1. Făina măcinată este amestecată la palierul superior al unităţii, selectată după densitate cu masa densimetrică 2, depozitată în silozul 3, cernută cu o sită centrifugă 4, cântărită cu un cântar semiautomat 5 şi introdusă în cuvele de frământare ale malaxorului-frământător 6. Tot în acest frământător 6, se introduc şi materiile auxiliare, apa din rezervorul 7, sarea de bucătărie sub formă de soluţie din rezervorul 8 şi drojdia fermentată din alimentatorul 9. Aluatul obţinut este lăsat în cuvele de frământare, pentru dospire, într-o cameră de fermentaţie, care nu s-a reprezentat în figură, pentru simplificarea desenului.

După terminarea dospirii, aluatul este răsturnat din cuve şi trecut la palierul inferior, în "buncărul" de divizare, alcătuit din maşini speciale de premodelare 10, predospitor cu "leagăne" 11, maşini de divizat în bucăţi mici 12, de modelat 13, de rulat franzele şi cornuri 14 sau de crestat chifle 15 şi dospitorul cu “leagăne” 16. Bucăţile de aluat astfel obţinute sunt introduse la copt, de obicei în cuptoare-tunel, cu bandă 17, şi după coacere produsele sunt stivuite în depozit, în navete de pâine, de unde sunt livrate la consumatori.

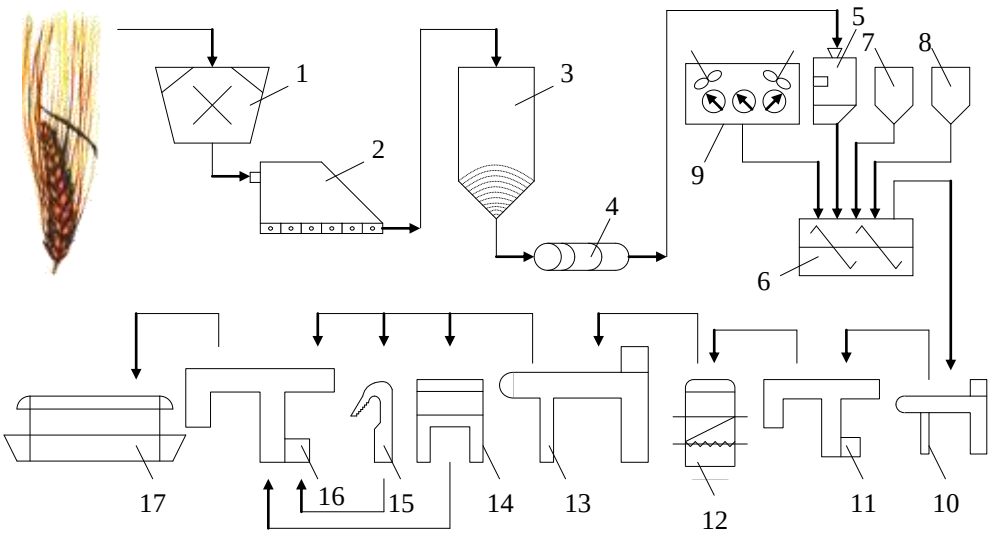


Fig.13.3 Schema tehnologică de preparare a pâinii cu mecanizare avansată şi flux pe verticală

În fabricile dotate cu linii de acest gen, deşi se produce în principal pâine, se pot realiza şi produse de franzelărie, în care scop se folosesc, pentru operaţiile specifice, utilaje corespunzătoare (maşină de divizat în bucăţi mici, maşină de rulat cornuri etc.).

Liniile tehnologice *moderne* prezintă mecanizare complexă folosind *procedeul direct* cu frământarea aluatului în mod continuu şi fermentarea pe benzi transportoare, *procedeul indirect* cu prepararea aluatului cu maia lichidă şi frământarea rapidă şi intensivă.

13.5 Caracteristicile pâinii şi ale produselor de franzelărie

Produsele obţinute sunt verificate prin examinarea *caracteristicilor senzoriale* (aspectul, suprafaţa şi culoarea cojii, miezul, aroma, gustul) şi prin determinarea *indicilor fizico-chimici* (umiditatea miezului, aciditatea, porozitatea, conţinutul de sare, zahăr, grăsime, în procente), asupra unor probe medii.

În cazul în care nu sunt respectate cantităţile de materii prime, condiţiile de lucru, pâinea va prezenta după coacere unele defecte:

– crăpături în miezul pâinii (aluat prea legat, folosirea unei cantităţi prea mari de făină la modelarea bucăţilor de aluat, ca în figura 13.4, a-d);

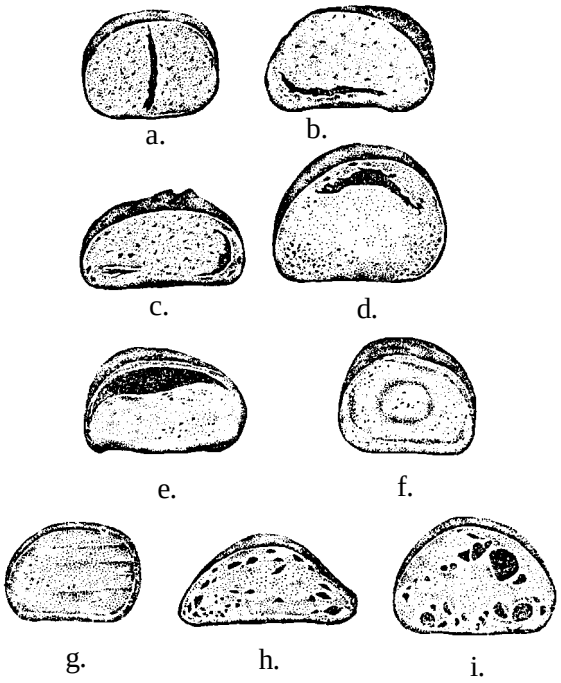


Fig.13.4 Defecte ale miezului pâinii: a. crapatura verticala; b. crapatură laterală; c. crăpătură deasupra cojii inferioare; d. crăpătură sub coaja superioară; e.desprinderea miezului de coajă; f. straturi compacte (dungi) în miez; g. pori mici şi denşi, nedezvoltaţi; h. pori mari şi neuniformi; i. goluri mari, cavităţi

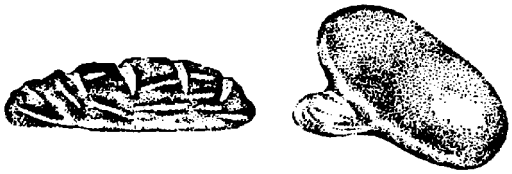
– desprinderi ale miezului de coajă (fermentaţia maielei sau a aluatului într-un timp mai scurt sau la o temperatură prea mică, obţinându-se un aluat insuficient fermentat, aluat tânăr, ca în figura 13.4, e);

– straturi (dungi) compacte în miez (prepararea aluatului de consistenţă prea mică, aluat prea moale, ca în figura 13.4, h);

– porozitate defectuoasă a miezului cu pori mici şi denşi nedezvoltaţi, pori mari şi neuniformi sau cu goluri mari (folosirea unei cantităţi prea mari de maia la prepararea aluatului sau nerespectarea timpului de frământare a aluatului, ca în figura 13.4, g, h, i);

– defecte ale cojii pâinii cu crăpături la coaja superioară sau laterală (coacerea pâinii la temperatură prea mare, în cuptor iute, ca în figura 13.5);

– defecte ale formei pâinii, bombată (temperatură prea ridicată la coacere) sau aplatizată (coacerea pâinii într-un mediu cu prea mult abur, ca în figura 13.6).



a. b.

Fig.13.5 Defecte ale cojii pâinii: a. crăpături la coaja superioară;
b. crăpături laterale (ieşituri de miez)

a. b.

Fig.13.6 Defecte ale formei pâinii: a. pâine bombată; b. pâine aplatizată.

13.6 Tehnologia unor produse de panificaţie

Pentru alte produse de panificaţie se vor prezenta numai schemele operaţiilor tehnologice de principiu ale preparării diverselor produse, după cum urmează în figurile 13.7 - 13.12:

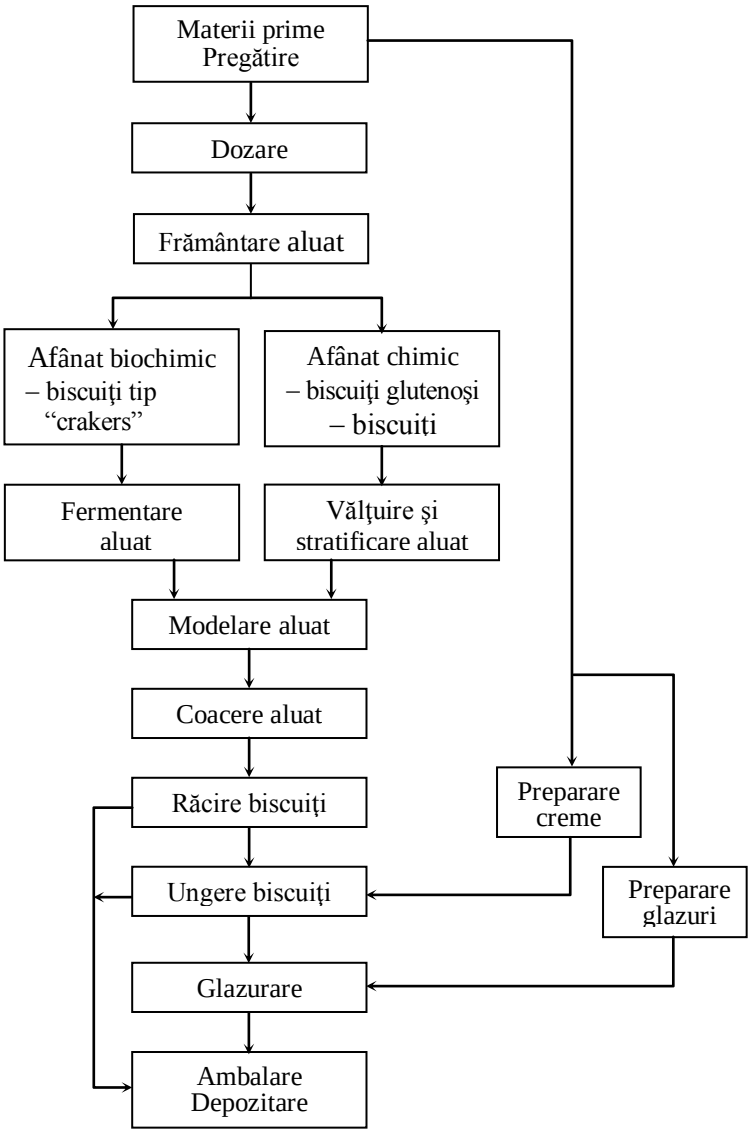


Fig.13.7 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a biscuiţilor

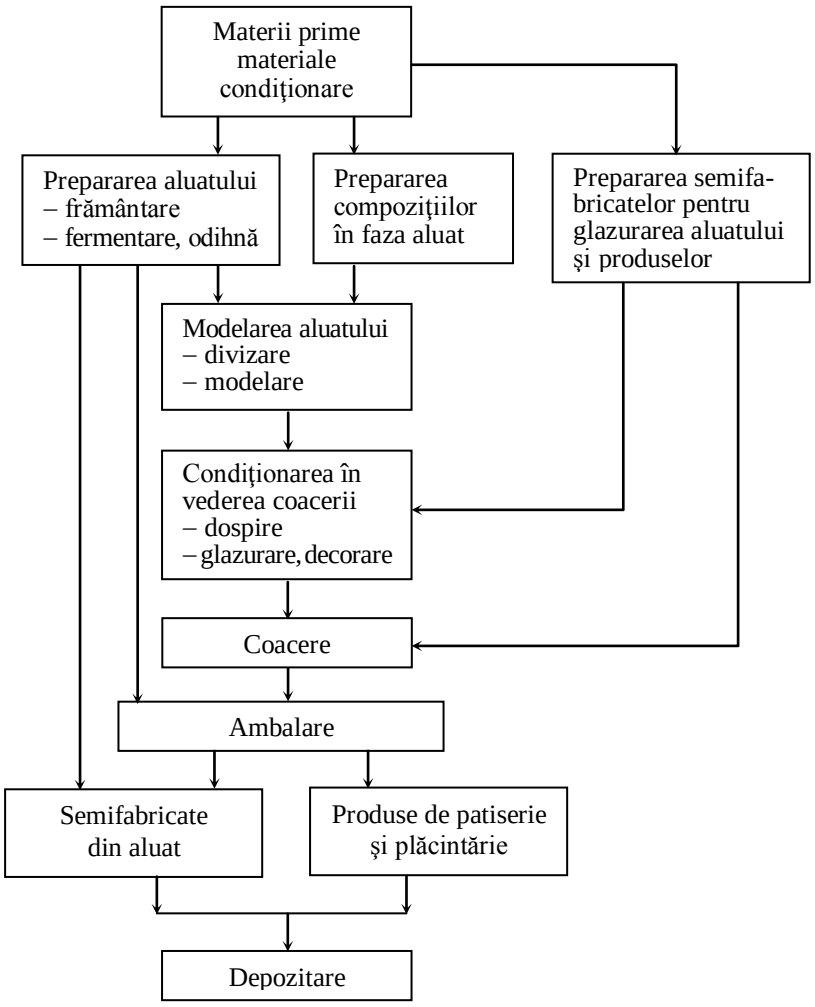


Fig. 13.8 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a produselor de patiserie şi plăcintărie

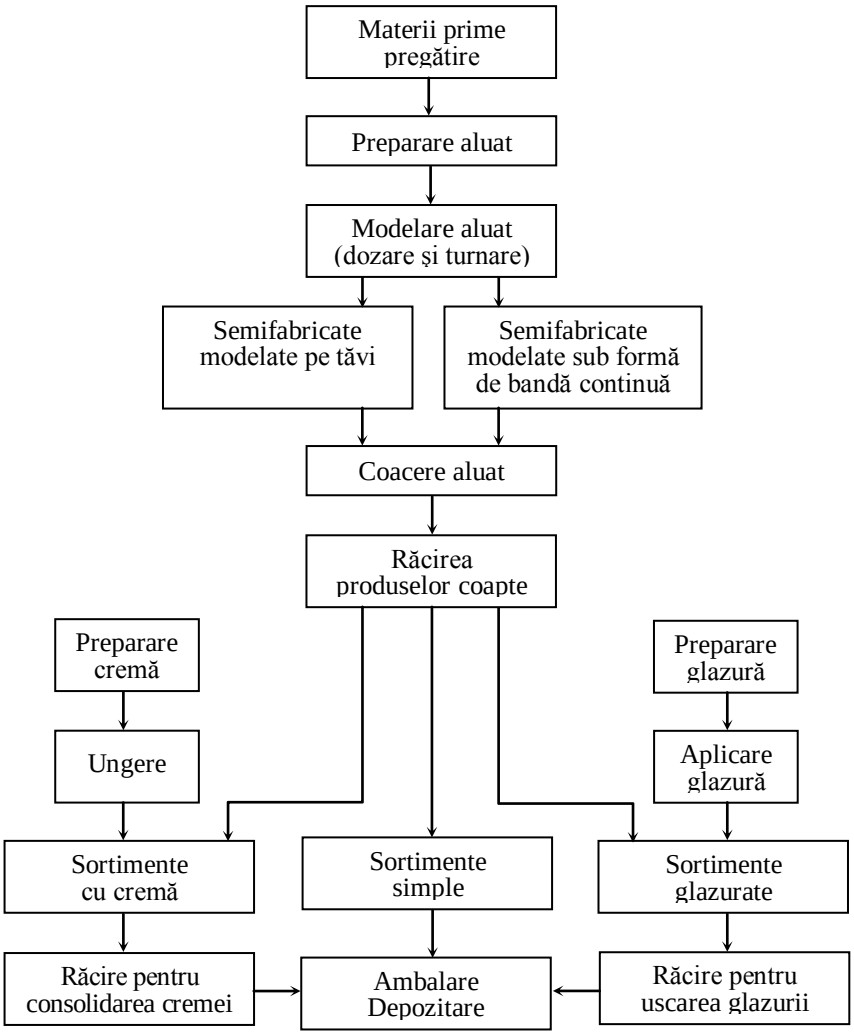


Fig. 13.9 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a pişcoturilor, blaturilor şi ruladelor

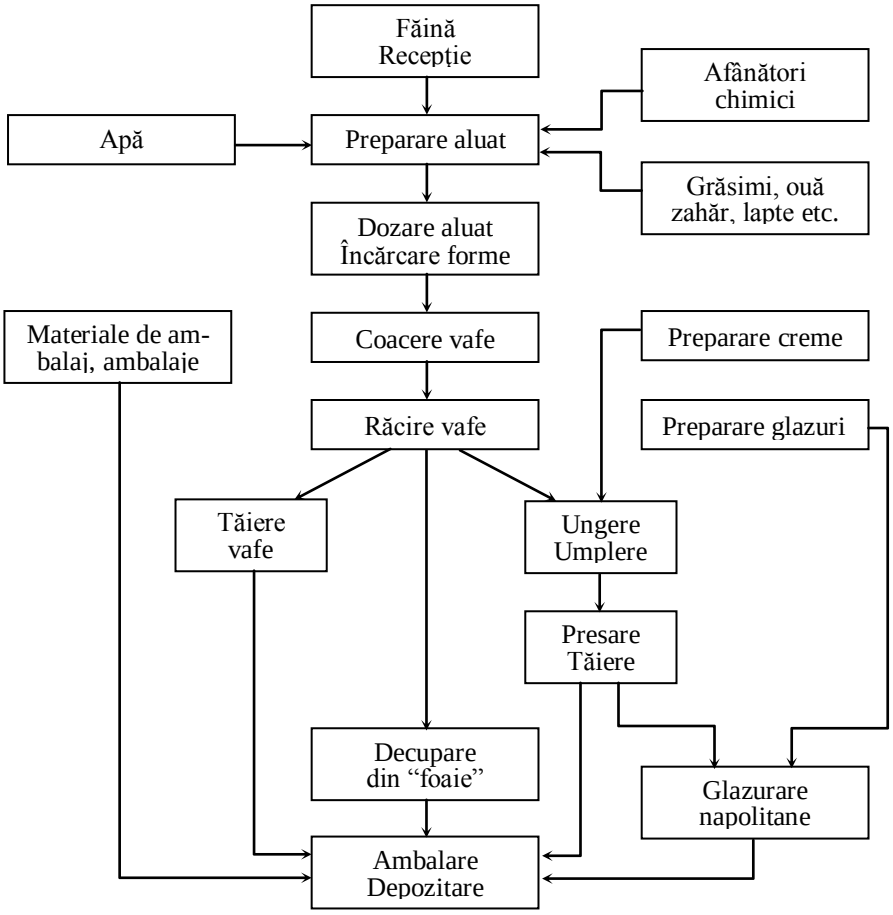


Fig. 13.10 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a vafelor şi a napolitanelor

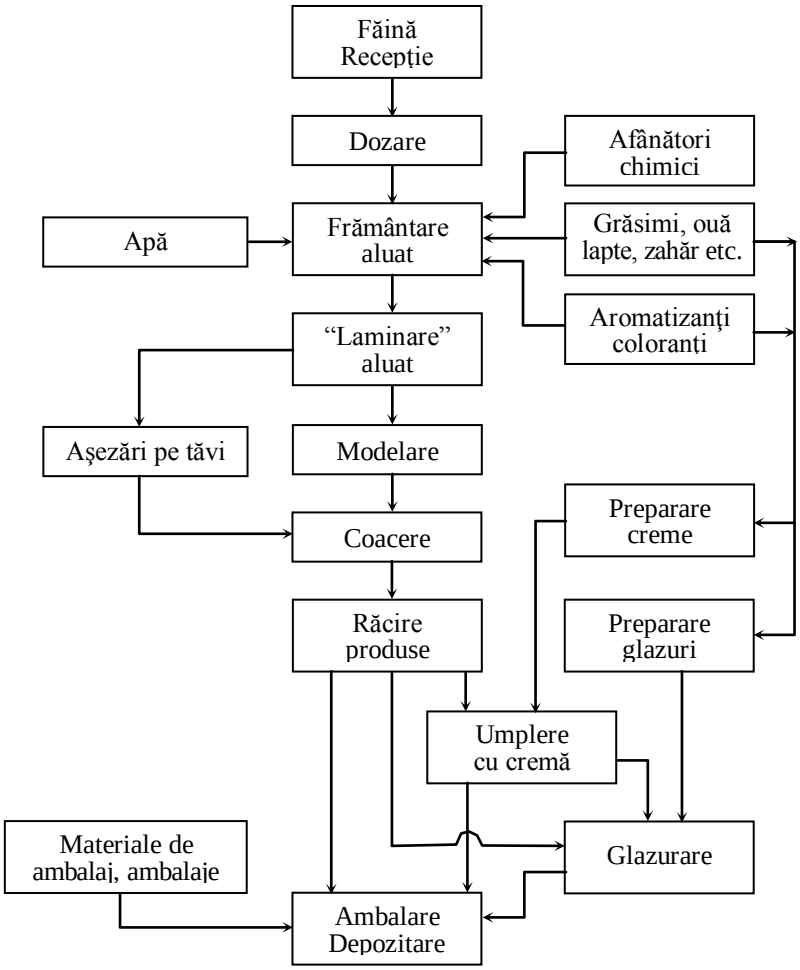


Fig. 13.11 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a turtei dulci

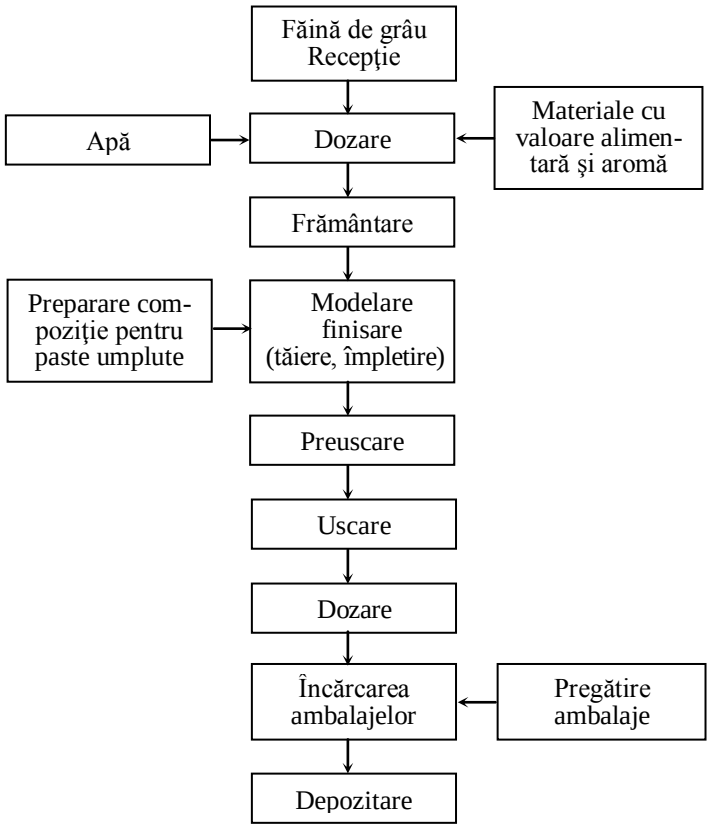


Fig. 13.12 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a pastelor făinoase

13.7 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Alimentaţia deţine un loc important în complexul de factori de care depinde starea sănătăţii populaţiei. Orice aliment poate să constituie sursă de îmbolnăvire, prezenţa germenilor patogeni depinzând în mare măsură de igiena personală a muncitorilor.

În cazul produselor de panificaţie şi a celor făinoase, respectarea măsurilor igienico-sanitare este şi mai strictă decât a oricăror produse alimentare întrucât, înainte de a fi consumate, ele nu mai sunt supuse la operaţii de pregătire (spălare, opărire), care să înlăture bacteriile, eventual conţinute de acestea.

În procesul de fabricaţie trebuie să se respecte, cu stricteţe, condiţiile igienico-sanitare la fiecare fază tehnologică până la livrarea produselor, atât pentru materiile prime şi auxiliare, operaţiile tehnologice, utilajele şi spaţiile de lucru, ambalajele şi mijloacele specializate pentru transportul produselor de panificaţie, cât şi pentru personalul muncitor care trebuie să poarte echipament sanitar de protecţie.

Utilajele necesare întregului proces tehnologic trebuie să fie întreţinute şi exploatate în condiţii de maximă curăţenie şi igienă.

Pentru ca personalul muncitor să-şi desfăşoare din plin activitatea şi să-şi pună în scopul producţiei întreaga capacitate de lucru, trebuie să aibă condiţii corespunzătoare de lucru, şi de asemenea condiţii meteorologice adecvate, astfel încât să fie prevenite accidentele şi îmbolnăvirile profesionale.

În vederea asigurării unor astfel de condiţii s-au stabilit norme specifice pentru fiecare etapă a procesului tehnologic, respectiv fiecărui loc de muncă şi anume: la depozitarea şi pregătirea materiilor prime şi auxiliare, la prepararea şi prelucrarea aluatului, la coacerea şi uscarea produselor, depozitarea şi livrarea produselor.

14. TEHNOLOGIA ZAHĂRULUI ŞI A PRODUSELOR ZAHAROASE

14.1 Consideraţii generale

Denumirea de *zahăr* derivă probabil din limba sanscrită "sarkara" sau greacă "saccharon".

Zahărul şi produsele zaharoase sunt alimente care completează necesarul de glucide din organismul uman.

Produsele zaharoase se împart în:

1. Zahăr (pudră, tos, cubic).

2. Produse de caramelaj şi de laborator (bomboane, ciocolată, drajeuri, caramele, bomboane fondante şi salon, paveuri, cremoase, şerbeturi, marţipan, produse cu consistenţă spumoasă, jeleuri).

3. Produse zaharoase diverse (halvaua, rahatul şi fructele confiate).

14.2 Caracteristicile materiei prime şi a materiilor auxiliare

Materia primă de bază în industria zahărului este ***sfecla*** de zahăr *şi* ***trestia*** de zahăr, care produc astăzi toată cantitatea de zahăr pe glob.

Trestia de zahăr creşte în ţinuturi calde (America de Sud, Egipt, India, Iava etc.), în timp ce sfecla de zahăr este cultivată în Europa şi America de Nord, aproape în toate ţările cu climă temperată, inclusiv în ţara noastră.

Zahărul din trestie se obţine în condiţii mai avantajoase decât zahărul din sfeclă, atât în ce priveşte cultura cât şi fabricarea sa. Trestia dă un randament superior de zahăr la hectar, faţă de sfeclă, iar mâna de lucru costă mai puţin în ţările producătoare de trestie (aceiaşi butaşi dau mai multe recolte, munca locuitorilor este prost plătită, durata campaniei este mai lungă decât în cazul sfeclei).

În ţara noastră, cultura sfeclei de zahăr s-a introdus între anii 1873–1876, perioadă în care s-au construit cu capital străin primele fabrici de zahăr la Chitila şi Sascut (urmate de construirea fabricilor de la Tg. Mureş, Bod, Luduş etc.).

Se cunosc mai multe soiuri de sfeclă de zahăr: cu mult zahăr (ZZ), bogate în zahăr (Z), cu conţinut normal (N) şi cu puţin zahăr (E). Oricare ar fi soiul de sfeclă de zahăr, aceasta este o plantă bienală. În *primul an*, în prima perioadă (aprilie-iulie) se dezvoltă frunzele mai mult decât rădăcina, în a doua perioadă (sfârşitul lunii iulie), creşte mai mult rădăcina, în a treia perioadă (începând cu luna septembrie are loc îngălbenirea frunzelor, creşterea rădăcinii şi acumularea de zahăr, 7g zahăr/săptămână). Prin procesul de fotosinteză în ţesutul frunzei se formează glucidele (glucoză şi fructoză) sub influenţa luminii solare (hν) şi a clorofilei din frunze:

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \qquad (14.1)$$

care este ulterior sunt transformate în zaharoză, în corpul rădăcinii:

$$2\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \qquad (14.2)$$

În al *doilea an* din rădăcinile păstrate peste iarnă şi plantate primăvara (butaşii) cresc ramuri cu flori şi seminţe (seminceri).

Dezvoltarea sfeclei de zahăr este influenţată de temperatură, lumină, umiditate şi sol care influenţează ***compoziţia chimică*** a sfeclei de zahăr. În general sfecla, la 100 kg conţine: apă 75% şi substanţă uscată 25%, formată din zahăr 17,5% şi substanţe nezaharoase 7,5%. Substanţele nezaharoase sunt formate din "pulpă" (marcul) 3-5% şi substanţe nezaharoase în suc 2,5%. La rândul lor, substanţele nezaharoase în suc conţin substanţe organice (cu azot 1,1% şi fără azot 0,9%) şi substanţe anorganice 0,5%. "*Pulpa*" (marcul) 3–5%, este formată din celuloză 24%, hemicel 22%, substanţe pectice 48%, substanţe proteice insolubile 2%, saponine 2%, substanţe minerale 2%. S*ucul* 95–97%, este format din substanţe dizolvante 18–20% şi zaharoză 80–85%.

Substanţele anorganice alcătuiesc cenuşa şi conţin elemente minerale cum sunt: K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, Zn .

Substanţele organice fără azot sunt alcătuite din zaharuri (mono-, di- şi trizaharide), pectine, acizi organici (oxalic, citric, tartric, malic), substanţe colorante (pirocatehină), grăsimi (fitosterină şi lecitină), saponine (substanţe toxice).

Substanţele organice cu azot conţin amide, amine, substanţe proteice (protide şi proteine cum ar fi albumina).

Materiile auxiliare în prelucrarea sfeclei de zahăr sunt utilizate pentru:

a. *Îndepărtarea* substanţelor coloidale din "zeama de difuziune": laptele de var $Ca(OH)_2$, cu 0,15–0,25% CaO şi 1,2–1,8% CaO şi respectiv dioxidul de carbon CO_2, necesar saturării "zemei de difuziune" după tratare cu lapte de var; schimbător de ioni cu sodiu Na^+ pentru îndepărtarea ionilor de Ca^{2+} ; saramură, soluţie de NaCl (ρ = 1,2 g/ml), pentru regenerarea coloanei de cationit; cocs pentru arderea pietrei de var (se obţine CaO şi CO_2); blanchit (hidrosulfitul) $Na_2S_2O_4$ necesar albirii

zahărului la etapa de recristalizare; cărbunele animal (kieselgur) sau cărbunele de oase, necesar purificării "clersei" adică "zemei subţiri", care conţine "zahărul galben".

b. A*mbalare* şi *transport*, hârtie simplă sau parafinată, metalizată, material plastic, carton. Sistemele utilizate pentru ambalare sunt: ambalarea în banderolă, într-o hârtie parafinată la interior iar la exterior se lipeşte o banderolă dreptunghiulară pe care este tipărit un desen; ambalarea în tip "dublă răsucire", la care în interior se foloseşte o hârtie parafinată simplă sau o folie de aluminiu, iar la exterior o hârtie parafinată sau celofan imprimat; ambalarea în "plic", care la interior foloseşte o hârtie parafinată, folie de aluminiu, staniol, iar la exterior o etichetă cromo sau o hârtie asemănătoare; ambalarea în tip "săculeţ", "coşuleţ", "ou", "monede", "pungă"; ambalarea în tip "Rapido", asemănătoare cu cea plic; diverse alte tipuri.

c. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie*: sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3–10%), lapte de var (soluţie 1%), clorură de var (soluţie 0,3–0,4%), formaldehidă (soluţie 0,5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

Evident, în procesul de fabricaţie al zahărului sunt necesare şi bine cunoscute **utilităţile**: apa tehnologică, aerul comprimat, aburul, energia termică şi electrică.

14.3 Tehnologia preparării zahărului

De la recoltare (manuală sau mecanică) şi până la intrarea în procesul tehnologic propriu-zis de fabricare a zahărului, sfecla de zahăr este supusă unor operaţii preliminare de curăţire.

Astfel, se "decoletează", adică se taie frunzele orizontal sub ultimele frunze, se sortează rădăcinile bune de cele găunoase şi ramificate. Se cântăreşte cu cântar basculă, se depozitează după calitate în rampa gărilor sau pentru însilozare. Transportul din depozite, de pe rampa gării, de la bazele de recepţie "intermediare" la fabrică se face prin: vagoane de cale ferată, căruţe, camioane, autocamioane, şlepuri. Se folosesc, când e cazul, macarale, benzi transportoare. Se face recepţia prin cântărire din nou şi se apreciază calitatea.

Sfecla recoltată în prima jumătate a lunii octombrie se păstrează în silozuri de "scurtă durată", iar cea recoltată mai târziu, în silozuri de "lungă durată", pentru a nu se pierde zaharurile prin "respiraţia" sfeclei şi nici proteinele sau umiditatea.

Terenurile pentru silozuri se pregătesc din timp, prin îndepărtarea resturilor plantelor, se ară, se tăvălucesc. Silozurile se pun la distanţe de 5 m între ele şi se acoperă cu pământ şi rogojină. Din loc în loc se pun vertical ţevi pentru aerisire şi controlul temperaturii. Silozul terminat se stropeşte cu lapte de var 15%, ferindu-l

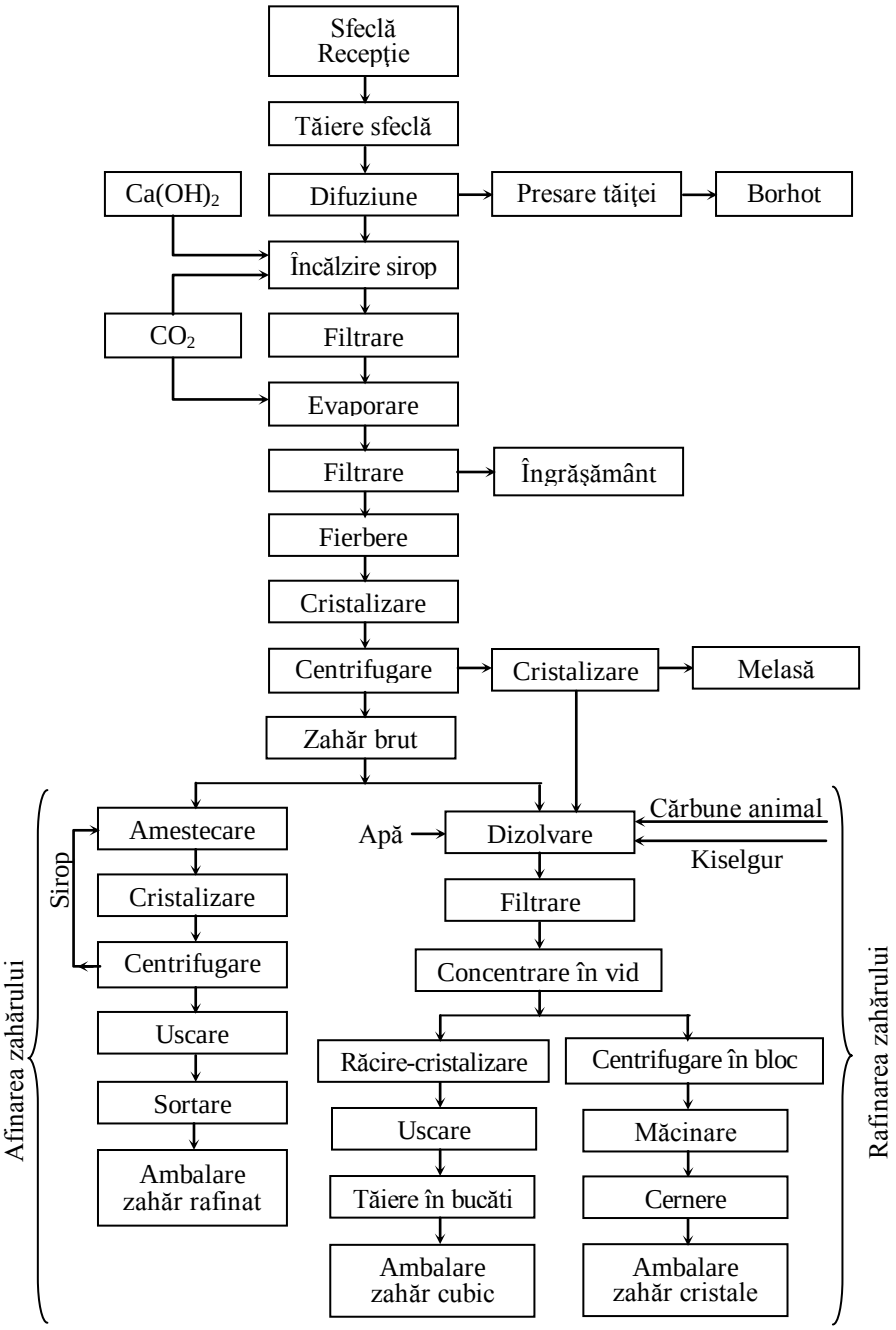


Fig.14.1 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a zahărului din sfeclă

de încălzire (culoarea albă reflectă lumina). Se face apoi controlul şi îngrijirea periodică a silozului de sfeclă.

Sfecla poate fi păstrată şi prin congelare sau uscare în instalaţii speciale.

Sfecla care intră direct la fabricaţie se descarcă din vagoane cu ajutorul unui jet puternic de apă. Depozitarea sfeclei descărcate se face în silozuri deschise, prevăzute cu canale transportoare spre fabrică, unde sfecla se transportă tot cu ajutorul apei ce circulă prin canalele silozurilor pentru sfeclă (600–1000 kg apă la 100 kg sfeclă). Pentru ca sfecla să intre ritmic în fabricaţie, pe canalul transportor este aşezat un dozator. Pentru curăţirea de paie, vrejuri, frunze etc., care înfundă cuţitele maşinilor de tăiat sfecla, de-a lungul canalului colector se montează prinzătorul de paie cu greble suspendate, ale căror vârfuri pătrund sub suprafaţa apei de transport, colectând paiele ce plutesc la suprafaţa acestei ape.

În continuare, sfecla este ridicată la maşina de spălat cu un transportor elicoidal (roată elevatoare, pompă mamut, pompă pentru sfeclă). Spălarea sfeclei urmăreşte îndepărtarea impurităţilor aderente pe suprafaţa ei, ca: pământ, nisip etc. şi respectiv îndepărtarea impurităţilor transportate de către apă odată cu sfecla: noroi, nisip, pietre, paie, frunze etc. Maşina de spălat trebuie să aibă o albie lungă de 8–11m, cu fund semicilindric, în care se rotesc unul sau două axe, pe care sunt montate elecoidal palete de oţel sau fontă. Sfecla este trecută din nou, după spălare, printr-un prinzător de paie şi pietre pentru îndepărtarea unei cantităţi cât mai mari de impurităţi.

Apele utilizate sunt apoi decantate şi recirculate în decantoare cu circulaţie verticală sau orizontală.

De la instalaţia de spălat, sfecla este trecută prin elevatorul cu cupe, la cântărire automată într-un cântar cu cupe, care funcţionează prin răsturnare.

După aceste operaţii preliminare, începe procesul propriu-zis de prelucrare a sfeclei prin tăierea sfeclei cu maşini speciale pentru a o transforma în "tăiţei".

O schemă sugestivă a operaţiilor tehnologice de preparare a zahărului din sfecla de zahăr este prezentată în figura 14.1 şi schema procesului tehnologic de preparare a zahărului cu două produse este prezentată în figura 14.2.

Conform schemei tehnologice din figura 14.2, "tăiţeii" obţinuţi din sfecla de zahăr se introduc în contra-curent cu apă demineralizată, fierbinte, încălzită la 70^{o}C în bateria de difuziune 1. La o parte de "tăiţei" se adaugă cinci părţi de apă. Volumul final al amestecului din bateria de difuziune 1, trebuie să fie de aproximativ şase ori mai mic decât volumul iniţial al apei utilizate (care datorită temperaturii ridicate se va evapora). Prin această operaţie se obţine "*zeama de difuziune*". Se poate utiliza bateria de difuziune cu funcţionare discontinuă, continuă sau mixtă, cu presare şi difuziune. După presarea "tăiţeilor" rezultă şi un subprodus, *borhotul*, care se foloseşte la hrana animalelor.

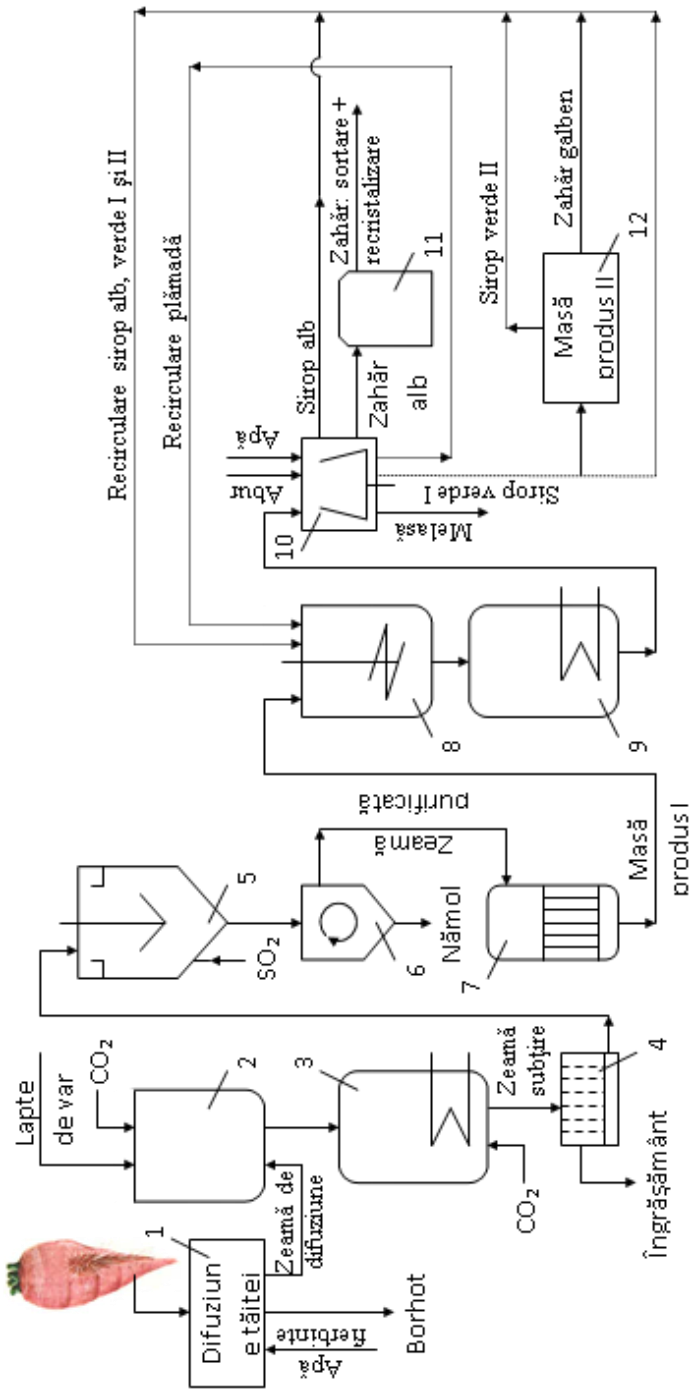


Fig. 14.2 Schema tehnologică de preparare a zahărului din sfeclă

"*Zeama de difuziune*" care se obţine din sfecla normală, în condiţii normale de lucru, se prezintă ca o soluţie apoasă, impură, colorată de la brun deschis până aproape la negru, opalescentă, care spumegă uşor din cauza suspensiei fine de pulpă de sfeclă, nisip, argilă etc. Este o soluţie slab acidă, cu pH = 5,8–6,5 şi care are în compoziţie substanţă uscată 16–18%, din care şi substanţe zaharoase 1,5–2,5%.

În continuare, "*zeama de difuziune*" *se purifică* cu lapte de var, în două etape, cu scopul de a îndepărta sub formă de sedimente unele suspensii conţinute iniţial în această "*zeamă*" şi respectiv a unor substanţe proteice care determină opalescenţa. Prima etapă, numită ***predefecare***, se efectuează cu lapte de var care conţine 0,15–0,25% CaO, la t = 35–40^{o}C, în reactorul 2, iar a doua etapă, ***defecare***, tot cu lapte de var, dar de concentraţie 1,2–1,8% CaO la t = 85^{o}C, care se efectuează într-un reactor similar cu reactorul 2. Astfel, coloizii coagulează, se adsorb pe CaO, iar pH-ul devine alcalin, egal cu 11. De aici, zeama de difuziune se trece la prima etapă de ***saturare*** într-un saturator, în care se barbotează dioxid de carbon CO_2, pentru a precipita $CaCO_3$. Se obţine astfel o "*zeamă carbonatată*". Pentru simplificarea schemei de lucru, aceste trei operaţii se desfăşoară tot în reactorul 2. Se precizează totuşi că aparatul de saturaţie funcţionează continuu şi cu recirculare, pentru a se asigura condiţii ca la carbonatare să se formeze masă adsorbantă de cristale şi de precipitare, condiţii pentru distrugerea micro-organismelor din zeamă, prin acţiunea laptelui de var, descompunerea substanţelor reducătoare şi înlesnirea filtrării pentru "*zeama carbonatată*".

După decantarea soluţiei rezultate în reactorul 2, se obţine şi un subprodus, care este utilizat ca îngrăşământ chimic. Soluţia rezultată se încălzeşte la 95–103^{o}C, în preîncălzitorul 3, unde se realizează şi saturarea în treapta a doua, cu CO_2 , la pH = 9–9.5. Este necesară şi cea de-a doua treaptă de saturare cu CO_2 , pentru a scădea la minimum posibil cantitatea de săruri de calciu şi pentru a obţine "*zeama subţire"* cu un coeficient de puritate ridicat. Nu se face o suprasaturare cu CO_2 , pentru a nu se obţine bicarbonaţii de calciu, sodiu sau potasiu.

"*Zeama de difuziune*" se poate purifica şi prin metoda combinată ***defeco-saturare,*** prin tratare cu lapte de var şi dioxid de carbon, în acelaşi reactor. După aceea, zeama se prefierbe la 110^{o}C pentru a transforma $Ca(HCO_3)_2$ format, în $CaCO_3$.

O altă metodă de purificare a "*zemei de difuziune*" foloseşte reactoare cu ***răşini schimbătoare de ioni*** (Luduş, Bucecea), iar regenerarea coloanei de cationit se face cu saramură, soluţie NaCl cu ρ = 1,20 g/ml.

În continuare, "*zeama subţire*" rezultată în reactorul 3, se filtrează prin filtrul presă 4, pentru a reduce conţinutul de CaO la 0,01 g/100 ml zeamă, se separă subprodusul care este utilizat ca îngrăşământ. În continuare "*zeama subţire*" se decolorează în reactorul 5, cu dioxid de sulf SO_2, se decantează, se filtrează din nou,

prin filtrul rotativ 6, pentru separarea nămolului de zeamă, nămol care de asemenea poate fi utilizat ca îngrăşământ chimic. Rezultă aşadar o "*zeamă purificată*", care se concentrează prin evaporare la presiune atmosferică şi în vid în evaporatoare corespunzătoare, de tipul evaporatorului 7 (de fapt o baterie de evaporatoare), în care cristalizează zaharoza, rezultând o "*zeamă groasă I*", sau "*masă groasă produs I*", care este o suspensie de cristale de zahăr într-un *"sirop mamă*". Conţinutul în substanţă uscată se ridică la 60–65% în "*zeama groasă*" faţă de 12–15% în zeama subţire. Se modifică şi alcalinitatea la 0,075–0,080 CaO/100 ml în "*zeama groasă*", faţă de 0,15–0,020 g CaO/100 ml în "*zeama subţire*". Dacă se intensifică coloraţia "zemii" este un indiciu că zaharurile s-au descompus prin caramelizare şi prin urmare "zeama" se agită continuu sau se barbotează aer, pentru a se oxida zaharurile reducătoare.

"*Zeama groasă I* " sau "*masa groasă produs I* " se omogenizează prin amestecare într-un malaxor omogenizator 8 (unde se menţine o concentaţie de 65°Bx), se fierbe în fierbătorul 9, se distribuie la o centrifugă filtrantă 10, pentru a separa cristalele de zahăr brut de siropul intercristalin, numit "*sirop verde I"* şi de "*siropul mamă*", numit melasă. Din *"siropul mamă"*, (85% substanţă uscată şi 50% zahăr) din care nu se mai obţine zahăr prin fierbere şi cristalizare, care se separă la centrifuga filtrantă 10, se obţine alcoolul, prin fermentaţia melasei.Dacă zahărul brut se spală cu o cantitate suplimentară de abur şi de apă se obţine zahărul alb şi "*siropul alb"*, care se recirculă la malaxorul omogenizator 8. Zahărul alb rezultat este sortat, eventual rafinat, uscat în uscătorul 11, şi ambalat.

Din "*siropul verde I*" se va obţine în continuare o "*masă groasă produs II"* cu 40% zahăr cristale, după fierbere în aparate de vid, similare cu aparatele 7 şi 9. După amestecarea într-un malaxor şi răcire de la 78–80^{o}C la 40–42^{o}C începe procesul de cristalizare a "*masei groase produs II"*. Tratarea "*zemilor groase*" constă în corectarea concentraţiei, neutralizarea, decolorarea şi filtrarea acestora. După centrifugarea "*masei groase produs II* " într-o centrifugă filtrantă, similară cu centrifuga 10, se separă un "*sirop verde II"*, care se va recircula în omogenizatorul 8 şi "*zahărul galben"* sau "*zahăr produs II"*, care nu se dă la consum. Zahărul galben se dizolvă într-o porţiune de "*zeamă subţire*", se obţine un "*sirop clersă* ", care după filtrare pe cărbune activ, kieselgur sau cărbune de oase se amestecă cu *"zeama groasă I"* în omogenizatorul 8, şi astfel ciclul de obţinere a zahărului continuă. La filtrare se adaugă cu 0,10–1,15% kieselgur mai mult decât necesarul, pentru a absorbi o parte din particulele aflate în suspensie în "*zeama groasă I"* şi pentru a îmbunătăţi filtrarea. Filtrarea amestecului este necesară pentru a îndepărta substanţele precipitate în timpul evaporării.

Pentru epuizarea pronunţată a melasei, se fierbe produsul final din *"siropul verde II"* care are o puritate de 76–77%. În acest scop se vor utiliza scheme cu două produse, bazate pe cristalizarea suplimentară a *"siropului verde"*.

Pentru decolorare se foloseşte procedeul de sulfitare cu SO_2 , cu "blanchit" sau hidrosulfit $Na_2S_2O_4$, când se realizează şi o neutralizare la pH egal cu 7,5, pentru a creşte randamentul de cristalizare a zahărului. Reacţiile care au loc în procesul de albire a zahărului sunt:

$$Na_2S_2O_4 + 2\ H_2O \rightarrow Na_2SO_3 + H_2SO_3 + H_2 \qquad (14.3)$$

Acidul sulfuros H_2SO_3 format din reacţia cu apa poate reacţiona cu apă şi să formeze acid sulfuric H_2SO_4 şi hidrogen H_2 (cu rol reducător):

$$H_2SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2 \qquad (14.4)$$

De la o calcinare la alta, cantitatea de substanţe minerale ($CaSO_4$ şi $CaCO_3$) creşte şi astupă capilarele din ce în ce mai mult, şi atunci se utilizează cărbunele de oase:

$$CaSO_4 + 4\ C \rightarrow CaS + 4\ CO \qquad (14.5)$$

La rândul ei, CaS rezultată poate să dea FeS şi să transmită siropului culoarea cenuşie. De aceea este necesară o amestecare continuă a "*zemei*" şi barbotare de aer.

Procesul de ***cristalizare*** a zahărului constă în formarea cristalelor prin apariţia centrilor de cristalizare, creşterea cristalelor formate cu o viteză determinată, numită viteză de cristalizare. Pentru fiecare temperatură corespunde o anumită valoare a raportului zahăr/apă, pentru care începe apariţia spontană a centrelor de cristalizare. În figura 14.3 este trasată curba de saturaţie C_o şi curba limită de formare spontană a centrelor C_1.

Dacă evaporarea siropului la temperatură constantă se face fară agitare, se pot atinge suprasaturaţii înalte fără a se forma cristale. De exemplu, concentraţia poate să atingă un punct A, care depăşeşte curba limită C_1. Dacă în acest sirop se provoacă un şoc termic sau mecanic (agitare sau răcire bruscă), centrele de cristalizare apar spontan în număr cu atât mai mare în unitatea de timp, cu cât punctul A este mai departe de punctul A_1. Apariţia spontană a centrelor de cristalizare se face destul de greu în cazul soluţiilor cu puritate scăzută, deoarece solubilitatea zaharozei creşte datorită nezahărului (restul componentelor din soluţie).

Pentru a uşura formarea cristalelor în aparatele de fierbere sub vid se introduc centre de cristalizare sub formă de zahăr pudră. În cazul în care suprasaturaţia siropului este mică (α = 1,10 – 115) se introduce o cantitate precisă (de exemplu 200 g) de microcristale calibrate, care cresc dând cristale uniforme, în sirop, fără ca să se mai formeze alte centre de cristalizare. Aceasta este metoda de formare a cristalelor prin " *însămânţare*". Se poate lucra şi cu un sirop cu concentraţie mai ridicată (α = 1,4); în acest caz se introduce o cantitate mică (de

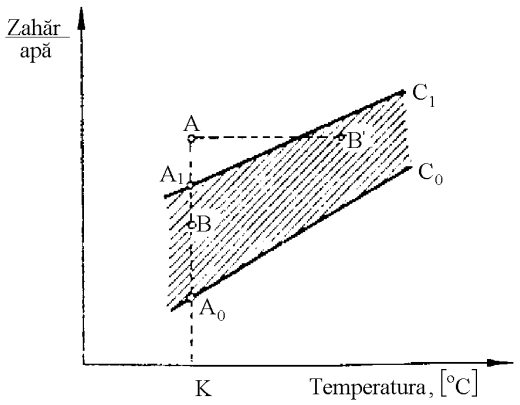


Fig.14.3 Zone de formare a cristalelor de zahăr

exemplu 25 g) de cristale fine de dimensiuni diferite şi al căror număr nu este suficient pentru a constitui "*masa groasă*". Într-un timp relativ scurt, cristalele introduse se dispersează în siropul cu suprasaturaţia mare şi apar alte centre de cristalizare. Aceasta este metoda de formare a cristalelor prin *amorsare* sau *inducţie cristalină*. Viteza de formare a noilor centre de cristalizare se măreşte cu creşterea suprasaturaţiei.

Mecanismul formării cristalelor noi presupune că la interfaţa cristal-soluţie se petrec două procese cinetice:

1. Depunera moleculelor dizolvate pe feţele cristalului.

2. Desprinderea moleculelor de pe feţele cristalului şi trecerea lor în soluţie.

Într-o soluţie nesaturată predomină al doilea proces, într-una suprasaturată – primul, iar într-una saturată exista echilibru mobil. La desprinderea moleculelor de zahăr de pe feţele cristalelor, probabil că se rup şi grupuri de molecule care devin centre independente de cristalizare în "sânul" unui sirop suficient de concentrat; în cazul unei saturaţii insuficiente a siropului, aceste grupuri de molecule se desfac, se dizolvă, deoarece solubilitea lor este mare. Pentru a opri formarea de cristale noi, se introduce sirop în aparatul de fierbere pentru a scădea suprasaturaţia (= 1,05–1,1), astfel încât să permită numai dezvoltarea cristalelor formate, fără a forma altele noi.

În cazul în care pe feţele cristalului rămâne o peliculă de sirop, se procedează la "*afinarea*" zahărului, adică îndepărtarea mecanică a peliculei de sirop, fără dizolvarea cristalelor, utilizând o soluţie saturată de zahăr de puritate cu o unitate mai mare decât aceea care acoperă cristalele. Rezultate bune la afinare se pot obţine dacă procesul se împarte în două operaţii şi anume, amestecarea liberă a cristalelor de zahăr cu soluţia de zahăr saturat, formându-se o masă de afinare

omogenă numită şi masă artificială şi centrifugarea masei afinate în centrifuge destinate afinării, însă bineînţeles de construcţie obişnuită (aici poate să aibă loc şi o albire suplimentară a cristalelor de zahăr şi cu abur după necesitate).

Pentru obţinerea *zahărului rafinat* tos, cubic turnat şi cubic presat, se efectuează operaţia de recristalizare şi absorbţie a nezahărului pentru o puritate ridicată şi turnarea masei groase în forme şi presarea cristalelor de zahăr pentru formarea cuburilor.

Uscarea zahărului cubic se face în etuvă.

14.4 Tehnologia produselor zaharoase

Produsele zaharoase cuprind produsele de caramelaj şi de laborator şi produsele zaharoase diverse.

Materiile prime de bază pentru obţinerea produselor zaharoase sunt: zahărul (puritate de 99–99,8%, t.t = 185^{o}C); siropul de glucoză şi glucoza, obţinute prin hidroliza amidonului cu acizi minerali diluaţi (HCl). Ambele conţin amestecuri de dextroză şi maltoză 30–37%, polizaharide (dextrine) cu pH = 7, apă 18–20%. Siropul este un lichid vâscos, alb gălbui, care nu-şi schimbă culoarea la 140°C; zahărul invertit (amestecul în părţi egale de glucoză şi fructoză, care se dizolvă în apă); laptele praf (produsul obţinut prin deshidratarea laptelui integral, a laptelui degresat sau a altor produse lactate); laptele concentrat (obţinut prin adăugarea în lapte a zahărului într-o anumită proporţie şi concentrarea lui în vid până la o limită stabilită, prin evaporarea unei anumite cantităţi de apă din amestecul obţinut; grăsimile (untul de vacă cu 78% grăsime, uleiurile vegetale solidificate ca plantolul vegetal, margarina vegetală şi animală, untul de cacao).

Materiile auxiliare sunt: amidonul; fructe (gemuri, paste, confiate, coji de fructe sau conservate în alcool; sâmburii (nucă, arahide, alune, caise, migdale dulci, pentru prepararea pralinelor şi marţipanului); seminţe oleaginoase (floarea soarelui şi susan, pentru crocante); agar-agar (extract din alge marine pentru gelifiere); lecitina (fosfatide, derivaţi ai digliceridelor); acizii alimentari (citric şi tartric, pentru gust acrişor); coloranţi naturali (maro, roşu, verde, galben) şi sintetici (roşu, galben şi albastru); aromele naturale (vanilie, uleiul de migdale amare, de mentă, de citrice) şi sintetice (citronelolul $C_{10}H_{20}O$, citronelalul $C_{10}H_{18}O$, geraniolul $C_{10}H_{18}O$, citrolul $C_{10}H_{16}O$).

Se prezintă pe scurt procedeul de obţinere a produselor de caramelaj, din care fac parte bomboane formate integral (bomboane neumplute) sau numai parţial (bomboane umplute) din masă de caramel. Masa de caramel este un semifabricat care se obţine prin fierberea unei soluţii de zahăr şi sirop de glucoză până la un conţinut din substanţă uscată 98–99%. Masa de caramel fierbinte are aspectul

sticlei topite, este foarte vâscoasă şi pe măsură ce se răceşte se întăreşte. La temperatura de 70°C ea are proprietăţi plastice şi poate fi modelată prin presare în forme variate, iar la temperatura de 35–40^{o}C devine solidă, amorfă şi casantă.

Procesul tehnologic de fabricare a produselor de caramelaj cuprinde următoarele faze şi operaţii: prepararea siropului de bomboane, prepararea şi prelucrarea masei de caramel, prepararea umpluturilor, formarea, răcirea, brunarea bomboanelor şi ambalarea bomboanelor.

Schema operaţiilor tehnologice de preparare a produselor de caramelaj este prezentată în figura 14.4.

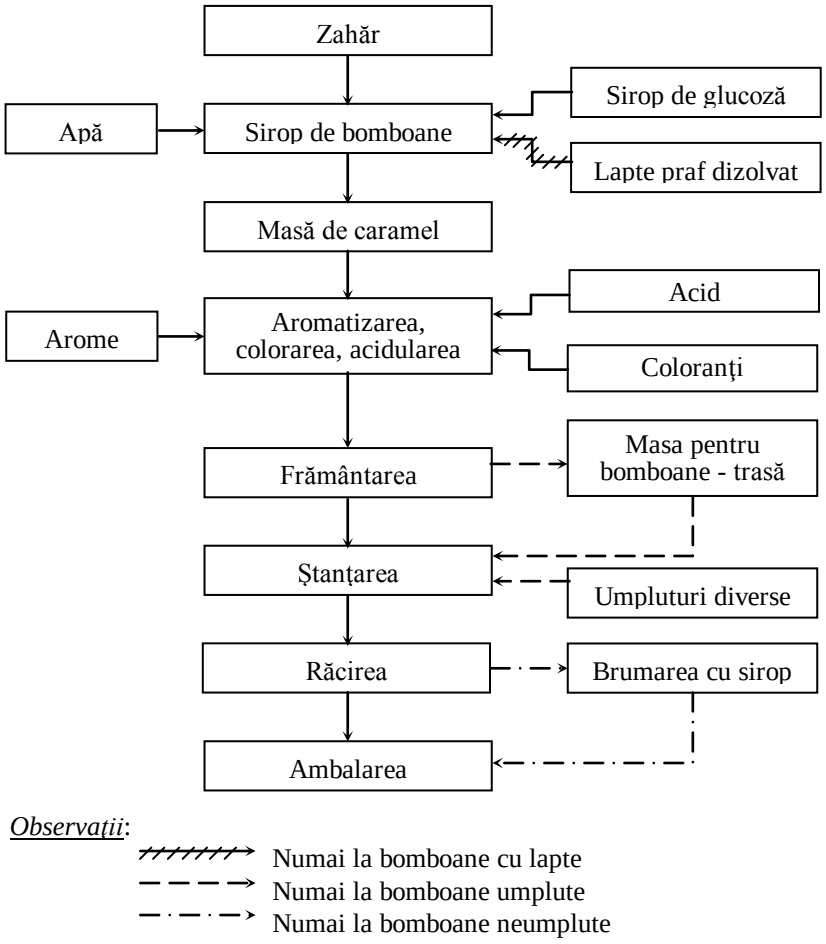


Fig.14.4 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a produselor de caramelaj

14.5 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Întreprinderile trebuie să întocmească norme specifice pentru toate sectoarele procesului de producţie, care să asigure prin respectarea lor condiţii de muncă lipsite de periculozitate sau medii de lucru corespunzătoare pentru desfăşurarea muncii.

În industria produselor zaharoase au fost elaborate norme de tehnica securităţii muncii, care an de an au fost îmbunătăţite pentru a răspunde cât mai bine scopului.

Pe lângă măsurile de ordin general care se referă la orice activitate industrială ca: organizarea de instructaje iniţiale şi periodice a angajaţilor, realizarea de mijloace de propagandă vizuală a protecţiei muncii, organizarea de cabinete de tehnica securităţii etc, în aceste norme trebuie să se dea o mare atenţie problemelor generale şi specifice sectorului respectiv ca: probleme de ventilaţie şi iluminat, de alimentare cu apă şi îndepărtare a reziduurilor, de igienă a încăperilor de producţie, măsuri împotriva zgomotului şi trepidaţiilor, probleme de microclimat şi despre examenul medical la angajări şi cel periodic, precum şi probleme de educaţie sanitară etc.

Îndeosebi, trebuie stabilite regulile de lucru la diferitele maşini şi utilaje care folosesc ca utilităţi energie electrică, apă fierbinte, abur, curenţi de aer rece sau cald etc. Aceşti agenţi nefolosiţi în conformitate cu normele de protecţia muncii stabilite, pot da naştere la accidente grave, la îmbolnviri şi la pierderi de bunuri materiale.

La normele de protecţia muncii în acest sector o deosebită atenţie se acordă condiţiilor meteorologice şi influenţei lor asupra organismului omenesc. Prin *condiţii meteorologice* se înţeleg calităţile fizice ale aerului în sălile de producţie care au influenţă asupra organismului omului şi o dată cu aceasta asupra procesului muncii şi a productivităţii ei. Parametrii importanţi care determină condiţiile meteorologice sunt: temperatura, umiditatea, viteza aerului, radiaţia termică de la izvoarele de căldură, frecvent folosite în această industrie etc.

Oricare din parametrii arătaţi mai sus care nu se menţin în limitele normale stabilite, pot crea îmbolnvirea celor care stau în aceste medii, reducând parţial sau total, pentru o perioadă mai lungă sau mai scurtă, capacitatea de muncă a persoanei respective.

Din exemplele sumare date mai sus, se desprinde următoarea concluzie importantă: în încăperile de producţie trebuie asigurate astfel de condiţii meteorologice care să nu afecteze echilibrul termic al corpului omenesc.

În privinţa aceasta, în întreprinderile de produse zaharoase s-au luat o serie de măsuri care au dus la îmbunătăţiri substanţiale ale condiţiilor meteorologice. Trebuie totuşi subliniat că fierbătoarele de caramelaj, caramele şi fondant mai

prezintă încă unele deficienţe din punctul de vedere al protecţiei muncii, asupra cărora ar trebui să se îndrepte atenţia specialiştilor.

Pe lângă elaborarea instrucţiunilor şi normelor de protecţia muncii, aducerea la cunoştinţa muncitorilor şi repetarea instructajelor în mod periodic sunt absolut necesare.

Inginerii şi tehnicienii din fabricile de produse zaharoase trebuie să analizeze neîncetat procesele tehnologice, instalaţiile şi utilajele cu care sunt înzestrate fabricile respective, căutând cele mai bune metode de protecţie a muncii şi continua îmbunătăţire a lor.

Fără o atenţie deosebită şi insistentă asupra problemei protecţiei muncii din partea tuturor celor care sunt angajaţi în procesul de producţie, se pot produce accidente de muncă sau îmbolnăviri profesionale, care pot aduce pe lângă prejudicii personale celor accidentaţi şi pagube economice întreprinderilor.

15.TEHNOLOGIA PRODUSELOR DE FERMENTAŢIE

În cadrul produselor de *fermentaţie alcoolică* se vor aborda procedee tehnologice de fabricare a spirtului, vinului şi berii, precum şi a unor produse alcoolice derivate.

15.1 Tehnologia fabricării spirtului

15.1.1 Consideraţii generale

Noţiunea de *alcool* îşi are originea în cuvintele *al* (articol) şi *cohol* (lucru subtil).

Uzual, alcoolul produs pe cale industrială este denumit spirt, prin aceasta înţelegându-se un amestec de alcool, apă şi alte elemente, alcoolul etilic fiind componentul de bază 95–96,6% volum.

Denumirea ştiinţifică a spirtului este cea de *alcool etilic* sau *etanol*.

Prima denumire ştiinţifică derivă de la radicalul hidrocarburii etan C_2H_6, care se numeşte etil, cu formula brută C_2H_5–. Radicalul *etilic* se obţine prin scoaterea din molecula hidrocarburii etan a unui atom de hidrogen. Dacă valenţa devenită liberă este satisfăcută de gruparea –OH (oxidril), care dă caracterul specific alcoolilor se obţine alcool etilic (C_2H_5–OH). Cea de-a doua denumire ştiinţifică a spirtului (etanol) s-a format prin adăugarea sufixului *ol* la denumirea hidrocarburii respective (*etan + ol = etanol*).

Spirtul s-a obţinut pentru prima dată de către chinezi, în anul 800 î.e.n. prin distilarea unei băuturi obţinute din orez şi în Indiile de est din trestie de zahăr şi din orez. Arabii l-au obţinut prin distilarea vinului, procedeu ce se extinde la englezi, spanioli, francezi. Procedeul de obţinere a spirtului din zahăr este utilizat în *Orientul Apropiat* după care s-au utilizat şi alte materii prime (cărbuni, lemne).

Spirtul se poate obţine, fie pe cale fermentativă (din melasă, cartofi, cereale, sfeclă de zahăr, trestie de zahăr, vinurile defecte), fie pe cale sintetică (din gaze naturale).

Spirtul are multiple utilităţi în diferite industrii. În industria alimentară el se foloseşte pentru prepararea băuturilor alcoolice şi a oţetului, în industria farmaceutică pentru prepararea anumitor substanţe (cloroform, eteri etc.), în industria chimică pentru fabricarea cauciucului sintetic, ca dizolvant iar în medicină ca dezinfectant. În amestec cu benzina se foloseşte drept carburant.

15.1.2 Caracterizarea materiilor prime şi auxiliare

În industria spirtului sunt utilizate o serie de **materii prime** care conţin substanţe capabile să producă alcool prin transformare chimică. Materiile prime se clasifică *în funcţie de natura substanţelor utile* pe care le conţin:

a. Alcool: vinul, drojdia de vin, tescovina, vinul de fructe, ţuica defectă.

b. Zahăr fermentescibil: sfecla şi trestia de zahăr, zahărul impropriu consumului, melasa (subprodus rezultat din fabricarea zahărului din sfecla. de zahăr sau trestia de zahăr), fructe (stafide, smochine, roşcove, banane, curmale, sucuri de palmier etc.)

c. Amidon, aminodoase: cartofi, făină de cartofi, cereale (porumb, grâu, secară, orz, ovăz, hrişcă), tubercule de plante tropicale (batate sau cartoful dulce), rădăcini de plante tropicale (manioc), făină de manioc (tapioc), castanele sălbatice.

d. Celuloză (celulozice): deşeuri de lemn (rumeguş, talaş), deşeuri de molid, leşii bisulfitice de la fabricarea celulozei.

e. Inulină sau lichelină (hidraţi de carbon înrudiţi cu amidonul), tuberculi de topinambur (nap porcesc), rădăcini de gherghină (dalia), de cicoare, muşchiul de Islanda.

f. Gaze naturale obţinute din prelucrarea petrolului: etilenă, acetilenă:

$$H_2C{=}CH_2 + HO{-}SO_3H \rightarrow CH_2{-}CH_2{-}O{-}SO_3H \ ;$$

$$CH{-}CH_2{-}O{-}SO_3H + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH + H_2SO_4 \qquad (15.1)$$

$$HC{\equiv}CH + H{-}OH \rightarrow H_2C{-}CH{=}O \ ;$$

$$H_2C{-}CH{=}O + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH \qquad (15.2)$$

Materii auxiliare sunt în general cele utilizate ca:

a. *Săruri nutritive* cu azot (sulfatul de amoniu $(NH_4)_2SO_4$, ureea $H_2N{-}CO{-}NH_2$) şi cu fosfor [superfosfatul de calciu: $Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4\ 2H_2O$), acidul sulfuric H_2SO_4 pH = 4,5 – 5,5].

b. *Neutralizanţi* şi *acidulanţi* pentru melasă, hidroxidul de sodiu soluţie 1,5–6% şi permanganatul de potasiu, care transformă sau fixează unii compuşi ce diminuează calitatea spirtului rafinat.

c. *Ambalare* şi *transport*: sticle, damigene, butoaie din lemn de fag, capsule, dopuri, casete sau navete din lemn sau material plastic, etichete.

e. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie* pentru distrugerea agenţilor patogeni, antiseptici: sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3–10%), lapte de var (soluţie 1%), clorură de var (soluţie 0,3–0,4%), formaldehidă (soluţie 0,5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

De asemenea, în procesul de fabricaţie sunt necesare şi **utilităţile** cunoscute: apă tehnologică, aerul comprimat, aburul, energia electrică şi termică .

15.1.3 Tehnologia fabricării spirtului, din melasă

Având în vedere diversitatea de materii prime utilizate, evident că pentru fiecare materie primă în parte este necesar un procedeu tehnologic adecvat. Cel mai utilizat procedeu de fabricare a spirtului este procedeul fermentării melasei, care se prezintă în continuare. Fazele de fabricare a spirtului din melasă sunt următoarele:

1. Recepţia calitativă (analiza fizico-chimică) şi cantitativă a melasei şi depozitarea în rezervoare curăţate.

2. Pregătirea melasei pentru introducerea în fabricaţie prin diluare, neutralizare, acidulare, adăugare de săruri nutritive şi limpezirea melasei.

3. Prefermentarea, faza în care are loc multiplicarea drojdiei în cantitatea necesară care să asigure fermentarea plămezilor de melasă. Multiplicarea drojdiilor de cultură (cuibul de drojdie), în vase speciale.

4. Fermentarea plămezilor de melasă când are loc transformarea de către drojdii a zahărului din plămezile de melasă, în alcool şi dioxid de carbon. Dioxidul de carbon se îmbuteliază.

5. Distilarea plămezilor fermentate, pentru separarea alcoolului din plămezile fermentate, rezultând *spirt brut* cu o concentraţie 80–85%. Plămada dezalcoolizată se numeşte *borhot*.

6. Rafinarea spirtului brut la *spirt rafinat* şi separarea de subproduse: dioxid de carbon, spirt tehnic şi ulei de fuzel.

În figura 15.1. se prezintă schema operaţiilor tehnologice de preparare a spirtului din melasă.

Melasa, provine ca subprodus de la fabricarea zahărului din sfecla de zahăr (subcapitolul 14.3). Se extrage mai întâi zaharoza din sfecla tăiată sub formă de "tăiţei", prin difuzie cu ajutorul apei calde. Apoi substanţele minerale şi organice se precipită prin adăugarea de lapte de var şi prin saturare cu dioxid de carbon. Precipitatul se separă prin filtrare iar siropul de zahăr, astfel purificat se concentrează până la punctul critic în care începe cristalizarea. Cristalizarea zahărului are loc în două sau trei etape. Zaharoza, care în ultima fază nu a mai cristalizat împreună cu

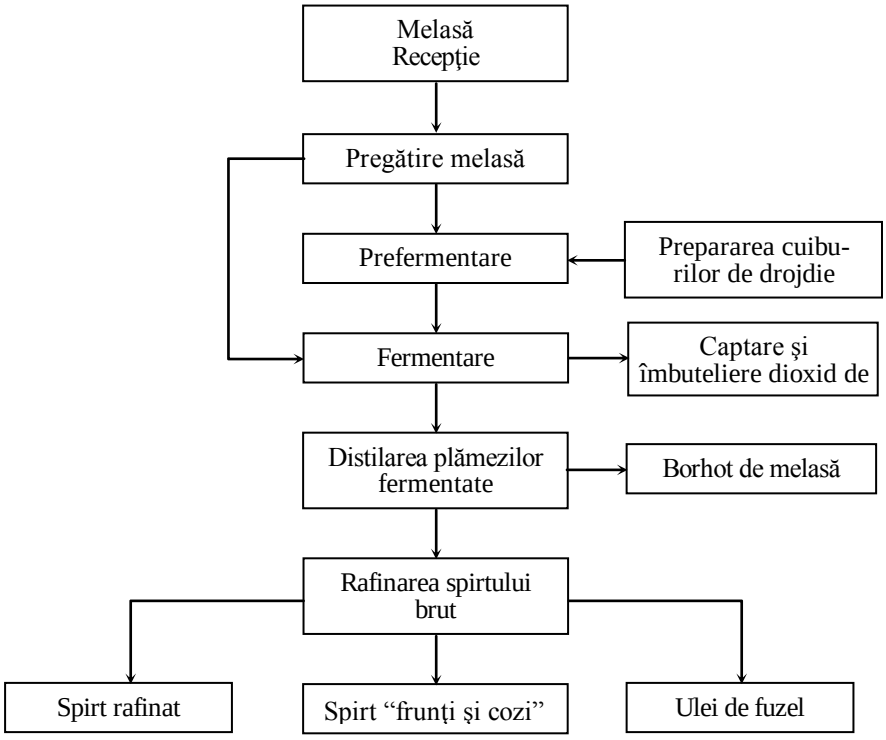


Fig. 15.1 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a spirtului din melasă

sărurile de potasiu şi sodiu rămase şi care nu s-au putut elimina în procesul de fabricaţie, formează melasa.

Melasa este o soluţie concentrată de zaharuri şi diferite substanţe organice şi minerale, are consistenţa unui lichid vâscos, de culoare brună-neagră, cu un miros plăcut de cafea proaspăt prăjită şi un gust dulce–amărui, cu conţinut de 75–80 *grade zaharometrice Balling* (°Bllg) sau Brix (Bx), cantitatea de zaharoză conţinută în 100 g de melasă, determinată cu ajutorul areometrului Baumê.

Gradele zaharometrice ρ Balling sau Brix se calculează din relaţia:

$$\rho = c / (c \pm n) \qquad (15.3)$$

unde: c este o constantă a scării areometrice 144,3°Be, 200°Bllg, 400°Bx; n numărul de grade areometrice, citite pe scara areometrului Baumê, semnul minus caracterizează lichidele mai grele decât apa.

Determinarea conţinutului de zaharoză dintr-o soluţie se bazează pe proprietatea acestor soluţii de a roti planul luminii polarizate cu un unghi proporţional cu concentraţia soluţiei. Astfel de măsurători se pot efectua cu ajutorul polarimetrului.

Conţinutul de zaharoză din melasă *C*, exprimat în procente de greutate la 100 g melasă, se calculează cu formula:

$$C = (100 \cdot \propto) / (\propto_d^{20} \cdot l \cdot d) \qquad (15.4)$$

unde: $\propto$ este unghiul de rotaţie citit la polarimetru, pentru soluţia analiză, $\propto_d^{20}$ rotaţia specificată a zaharozei la 120°C, care este de 66,536, l lungimea tubului polimetric, în dm, d densitatea melasei în g/ml.

Melasa se păstrează în rezervoare metalice cu capacitate de 500–2000 t. Pentru prevenirea pierderilor anormale în timpul păstrării melasei, în rezervorul de depozitare trebuie să se introducă numai melasă de calitate corespunzătoare. Rezervoarele trebuie să fie închise, curăţate şi dezinfectate, trebuie să se evite diluarea melasei cu apă provenită din precipitaţii (ploi, zăpadă), deoarece la o concentraţie scăzută (sub 70°Bx) încep fenomene de fermentaţie. Temperatura în masa melasei nu trebuie să depăşească 40°C, laboratorul fabricii trebuie să efectueze săptămânal controlul temperaturii, controlul chimic şi al spumării şi lunar controlul microbiologic al melasei.

Pentru fabricarea spirtului din melasă se aplică fie procedeul prin fermentare continuă, fie procedeul prin fermentare discontinuă. Se va descrie în continuare metoda de preparare a spirtului prin fermentare continuă, care este frecvent utilizată în ţara noastră şi a cărui schemă tehnologică este redată în figura 15.2.

Melasa care se utilizează pentru prepararea "cuibului" de drojdie şi pentru *prefermentare* din rezervorul de depozitare 1, este pompată cu pompa 2 în rezervorul 3. Pentru o tonă de melasă în acest rezervor se adaugă: 139 l extract de superfosfat, soluţie 3,5%, cu rol nutritiv, care se prepară în vasul 6; 5–5,3 kg acid sulfuric tehnic de 66°Bé din vasul 5; 60–65 g sulfat de amoniu, cu rol nutritiv; 0,4–0,45 l soluţie alcoolică de pentaclorfenolat de sodiu 12–17%, dezinfectant antiseptic din vasul 7. În acelaşi vas 3, melasa se diluează cu apă potabilă la 60°Bllg şi, fără să mai fie necesară sterilizarea termică, este trecută prin curgere liberă în rezervorul 8. Din acest rezervor, melasa este diluată în eprubeta de diluare 11. Când melasa se foloseşte pentru alimentarea vaselor 14, în care se prepară cuibul de drojdie, se diluează la 15–17°Bllg. Când este folosită la alimentarea prefermentatoarelor 15 şi 16 se diluează la 23°Bllg.

Melasa, care se utilizează pentru *fermentare,* este adusă din rezervorul 1, tot cu pompa 2, în rezervorul 4, în care pentru fiecare tonă de melasă se adaugă 0,4–0,45 l soluţie alcoolică de pentaclorfenolat de sodiu de concentraţia 12–17%.

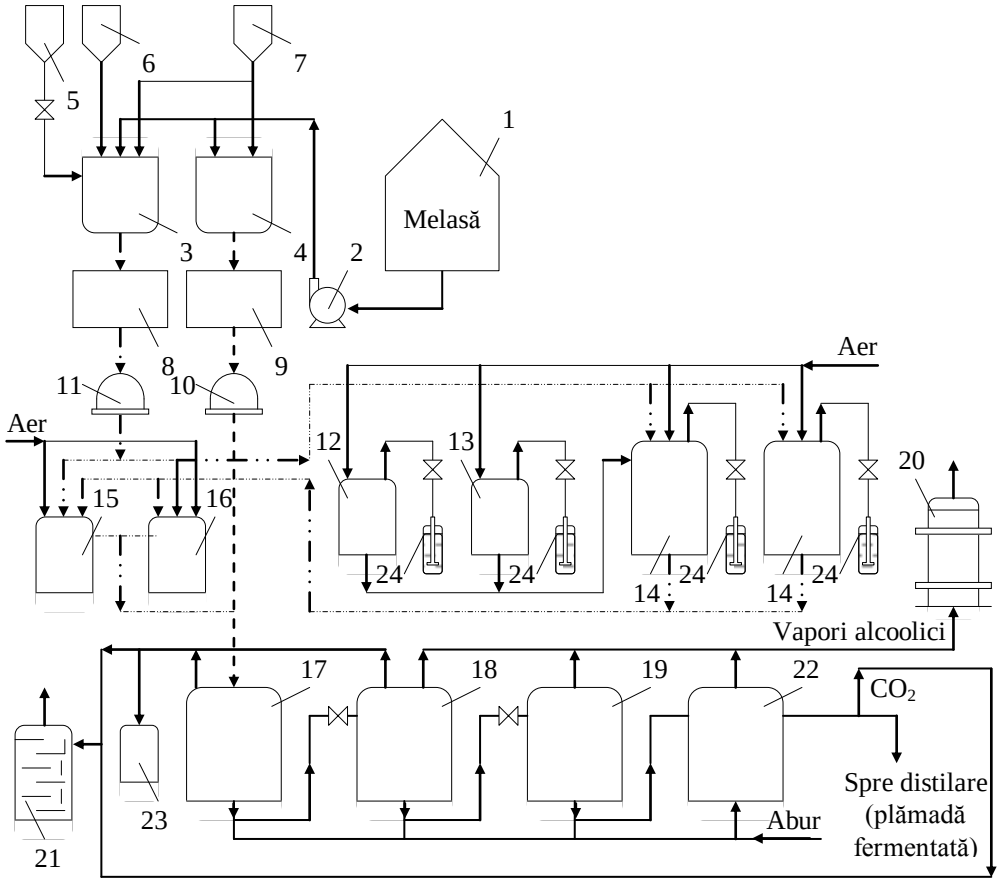


Fig. 15.2 Schema tehnologică de preparare a spirtului din melasă prin metoda continuă

Melasa aste apoi diluată la 60°Bllg şi, prin curgere liberă, trece în vasul-tampon 9. Din acest vas, înainte de a fi folosită la alimentarea vaselor de fermentare 17, 18, 19 şi a vasului-tampon 22, melasa este trecută prin eprubeta de diluare 10, unde este diluată la 23°Bllg.

În paralel se pregăteşte "*cuibul*" de drojdie, a cărui pregătire de fapt are loc la începutul campaniei, în vasele 12 şi 13.

Cultura pură din laborator se însămânţează mai întâi în vasul 12. Acesta se curăţă, se spală şi se sterilizează. Se prepară în continuare mediul de cultură, folosind melasă de 15°Bllg, soluţie de săruri nutritive de azot, fosfor şi magneziu. Mediul se acidulează cu acid sulfuric la pH = 4,3–4,4 şi apoi se sterilizează cu abur,

se răceşte la 30–31°C şi se însămânţează cu 1–2 "baloane", care conţin cultura pură de laborator.

Fermentarea durează circa 12 ore la 29–30°C. În acest timp, mediul se aerează cu 3 m^3 aer/m^3 mediu şi oră. La sfârşitul perioadei de fermentare, mediul în care s-a multiplicat drojdia are o concentraţie de 5,5–6°Bllg.

Între timp se pregăteşte mediul de cultură, în acelaşi mod, în vasul 13. După sterilizare şi răcire, acesta se însămânţează cu o parte din conţinutul vasului 12. Se fac apoi câteva treceri repetate a unei părţi din conţinut dintr-un vas în altul cu ajutorul aerului comprimat, până când mediul din ambele vase are o concentraţie identică. Fermentarea în ambele vase se desfăşoară cu aerare continuă la temperatura de 29–30°C, circa 4 ore. La sfârşit, când concentraţia mediului ajunge la 5,5–6°Bllg, conţinutul vaselor 12 şi 13 se trece în unul din vasele 14, care au capacitatea de circa 10 ori mai mare decât vasele 12 şi 13.

În vasele 14, mediul de fermentare se prepară la fel ca în vasele mici, cu deosebirea că volumul mediului este proporţional cu volumul vasului. De asemenea, şi fermentarea se desfăşoară la fel ca în vasele 12 şi 13. Când concentraţia mediului ajunge la 6,5–7°Bllg, 10–12% din volumul acestuia se însămânţează în alt vas 14, în care ciclul se repetă. Durata unui ciclu pentru multiplicare în vasul 14 este de 20–24 de ore.

După însămânţarea altui vas, cuibul de drojdie rămas, care reprezintă circa 90% din volumul iniţial, se trimite la prefermentare.

După pregătirea "cuibului" de drojdie are loc *prefermentarea* continuă în vasele 15 şi 16, care au fost în prealabil spălate, sterilizate şi răcite. În unul din prefermentatoare se introduce o cantitate de melasă de 23°Bllg, în care se însămânţează "cuibul" de drojdie, preparat într-un vas 14.

Se începe aerarea vasului 15, cu 3 m^3 aer/m^3 plămadă şi oră, concomitent cu alimentarea continuă cu melasă de 23°Bllg. În timpul alimentării, concentraţia mediului în prefermentatoare trebuie să fie menţinută la 15°Bllg.

În momentul când prefermentatorul s-a umplut, o jumătate din conţinutul acestuia se trece în al doilea vas de prefermentare şi, astfel, începe alimentarea concomitentă a ambelor prefermentatoare cu melasă de 23°Bllg. Temperatura de prefermentatoare trebuie să se menţină la 19–30°C, iar pH-ul la 4,7.

Când mediul din prefermentatoare ajunge la conducta de preaplin, începe să curgă prin aceasta în vasul 17 din capul bateriei de fermentare. Din acest moment începe să fie alimentată şi bateria de *fermentare*, prin introducerea continuă a melasei de 23°Bllg în vasul 17. Debitul de melasă se reglează astfel încât concentraţia în acest vas să se menţină la 16–16,5°Bllg.

După umplerea vasului 17, prin conducta de preaplin plămada trece în vasul de fermentare 18, din aceasta în vasul 19 (de fapt o baterie de şase până la opt vase

de fermentare), încât melasa care iese continuu din vasul 22 este complet fermentată. Temperatura la fermentare nu trebuie să depăşească 31°C, iar pH-ul trebuie să fie de 5,2–5,4. Plămada fermentată care se elimină continuu din vasul de fermentare 22 are o concentraţie alcoolică de 9–9,5% volume şi un conţinut de zahăr rezidual de maximum 0,45%. Instalaţia este dotată cu un prinzător de spirt 20, spălător de dioxid de carbon 21 şi cu un rezervor de acizi graşi 23, folosiţi pentru combaterea spumei care se formează în timpul fermentării. De asemenea, pentru absorbţia dioxidului de carbon care rezultă la prepararea "cuiburilor" de drojdie sunt utilizate vasele de absorbţie 24.

În bateria *vaselor de fermentare*, zahărul din melasă este transformat de către drojdiii în alcool şi dioxid de carbon. Iniţial, enzima "invertază" din drojdii, scindează diglucidul zaharoză în monoglucidele glucoză şi fructoză, după care enzima "zimază" (un complex de 15 enzime şi 3 coenzime) transformă monozaharidele în alcool şi dioxid de carbon, astfel:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \quad (15.5)$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3{-}CH_2{-}OH + 2CO_2 \quad (15.6)$$

Schema unui vas pentru fermentarea melasei este redată în figura 15.3.

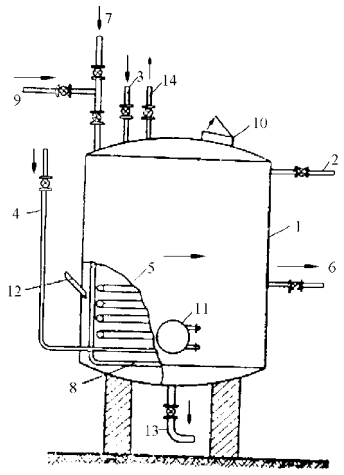


Fig.15.3 Vas pentru fermentarea melasei

Vasul 1 de formă cilindrică este prevăzut cu racordul 2 pentru introducerea drojdiilor de la prefermentare, racordul 3 pentru alimentarea cu melasă, conducta 4 pentru introducerea apei de răcire în serpentinele interioare 5, racordul 6 pentru eliminarea apei de răcire. Aerul necesar aerării plămezii în timpul fermentării se

introduce prin racordul 7 şi spira perforată 8, pentru introducerea aerului. Aburul necesar pentru sterilizarea vasului se introduce prin racordul 9.

Pe capacul superior, vasul este prevăzut cu "gura" de vizitare 10, iar la partea inferioară cu "gura" de vizitare 11. Temperatura în timpul desfăşurării procesului de fermentare se urmăreşte cu ajutorul termometrului introdus în tubul 12. Golirea vasului de fermentare se face prin racordul 13. Dioxidul de carbon care se formează în timpul fermentării se elimină prin racordul 14.

Volumul unui vas de fermentare şi numărul acestora variază de la fabrică la fabrică, în raport cu capacitatea producţiei.

De obicei, vasele de fermentare se construiesc din tablă de fier de 8 mm cu volum cuprins între 20 şi 50 m^3. Principalul indice de utilizare al vasului de fermentare este volumul util necesar pentru prelucrarea unei tone de melasă. Acesta este cuprins între 3,3 şi 3,5 m^3.

Prinzătorul de spumă 23, din figura 15.2, intercalat între vasele de fermentare 17–19 şi spălătorul de dioxid de carbon 21, pe conducta principală de colectare a dioxidului de carbon, prinde şi sparge spuma ce se formează în timpul fermentării melasei. Fiind montat înaintea spălătorului de dioxid de carbon, împiedică pătrunderea spumei în acesta. În figura 15.4 este redat în secţiune longitudinală un prinzător de spumă, de formă cilindrică, cu fund uşor bombat.

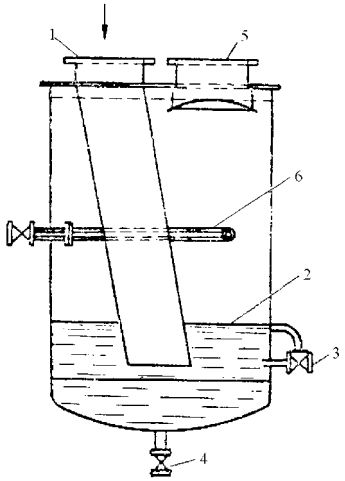


Fig. 15.4 Prinzătorul de spumă, în secţiune longitudinală

Dioxidul de carbon cu spuma antrenată din vasele de fermentare pătrunde prin conducta 1 în stratul de apă, la suprafaţa căreia se găseşte un strat de ulei vegetal 2, sau de acizi graşi care au rol de antispumanţi. Apa se introduce în aparat prin racordul 3 şi se elimină când este necesar prin racordul 4. Prin barbotare în apă şi mai ales prin stratul de ulei, spuma este distrusă şi astfel dioxidul de carbon

eliberat de aceasta iese din aparat prin racordul 5, în continuare fiind dirijat prin conductă la spălătorul de dioxid de carbon. În cazurile când spuma antrenată este abundentă şi nu poate fi reţinută de stratul de apă şi ulei, atunci se introduce abur prin conducta perforată 6.

În timpul fermentării, dioxidul de carbon care se formează antrenează şi vaporii de alcool. Pentru a recupera alcoolul din dioxidul de carbon la fermentare se folosesc *spălătoare de gaz* cu funcţionare continuă sau periodică. Spălătorul cu funcţionare continuă are construcţia şi principiul de funcţionare identice cu cele ale coloanelor de distilare. Schema unui astfel de spălător este prezentată în figura 15.5.

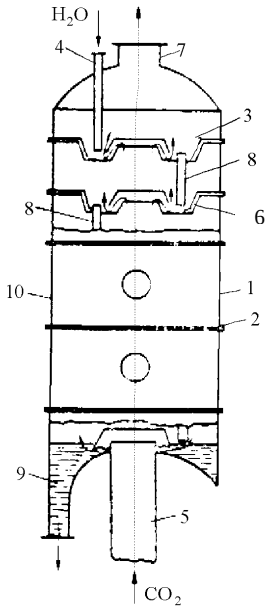


Fig.15.5 Schema spălătorului de dioxid de carbon, cu funcţionare continuă

Spălătorul este format dintr-o coloană cilindrică 1, alcătuită din mai mulţi segmenţi, care se asamblează prin flanşele 2, prinse cu şuruburi. Fiecare segment este compus din unul până la patru talere 3, pe care are loc contactul între dioxidul de carbon şi apă. Apa se introduce prin racordul 4 şi se deplasează de la vârful spre baza coloanei, iar dioxidul de carbon care conţine şi vapori de alcool pătrunde prin racordul 5, având o mişcare inversă cu a dioxidului de carbon. În deplasarea sa ascendentă, dioxidul de carbon pătrunde mai întâi în clopotul 6, care are marginile înfundate în stratul de apă. Pentru ca să iasă de sub clopot, dioxidul de carbon este forţat să barboteze în stratul de apă rece. În felul acesta, fenomenul se repetă de la taler, la taler astfel că, practic, la ieşirea prin racordul 7, dioxidul de carbon nu mai

trebuie să conţină vapori de alcool. Apa curge de pe un taler pe altul prin ţevile de preaplin 8, reţinând alcoolul din dioxidul de carbon, şi se elimină cu un conţinut de circa 2,5% alcool prin racordul 9. În timpul funcţionării, interiorul coloanei este observat prin vizorul 10. Apa alcoolică este trecută la distilerie sau în vasele de fermentare.

Metoda de fermentare continuă a melasei aplicat în ţara noastră, comparativ cu procedeele similare aplicate în alte ţări, au arătat că procedeul românesc este superior procedeelor din alte ţări, în ceea ce priveşte atât concentraţia melasei de alimentare, cât şi creşterea capacităţii de fermentare.

Aplicarea acestui procedeu elaborat şi introdus în industrie contribuie sensibil la îmbunătăţirea eficienţei economice a fabricilor de spirt de melasă ca urmare a reducerii duratei de fermentare, a creşterii productivităţii muncii şi a reducerii consumului de apă, abur şi energie electrică.

Următoarea etapă este ***distilarea plămezilor*** fermentate, adică soluţie în care sunt dizolvate mai multe substanţe volatile distilabile (alcooli, aldehidă acetică, acid acetic, acetonă) şi fixe nedistilabile (apă, fosfaţi şi hidraţi ai unor metale grele, mici cantităţi de grăsime etc.) Pentru distilare se utilizează instalaţii de distilare cu funcţionare continuă sau periodică, prin care se extrage alcoolul din plămada fermentată prin fierberea acesteia.

Schematic o coloană de distilare continuă a plămezilor fermentate, în secţiune locală este prezentată în figura 15.6.

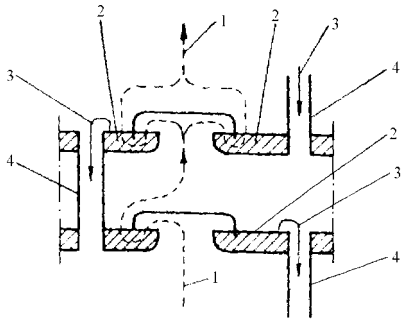


Fig.15.6 Coloană de distilare a plămezilor, în secţiune locală

Aceste coloane sunt formate din segmenţi despărţiţi între ei prin suprafeţe cu orificii şi clopote sau site (talere). În coloană se realizează o circulaţie ascendentă a vaporilor de alcool 1, ce barbotează prin plămada 2 de pe fundurile coloanei, precum şi o mişcare descendentă a plămezii 3, care coboară de pe un taler pe altul cu ajutorul unor ţevi de deversare 4.

Fierberea plămezii se realizează cu ajutorul aburului ce se barbotează printr-o serpentină perforată, amplasată la baza coloanei. Alimentarea cu plămadă

se face continuu, prin pompare, pe la partea superioară a coloanei. Deci concentraţia vaporilor de alcool creşte spre vârful coloanei unde există un dispozitiv de răcire a vaporilor, denumit *deflegmator*, în vederea condensării fracţiunilor mai puţin volatile ("flegma"), precum şi un schimbător de căldură, în contracurent

Răcirea în deflegmator se realizează, fie cu plămada, care se preîncălzeşte, fie cu plămadă şi apă în circuite separate. Flegmele condensate în deflegmator se scurg înapoi în coloana de distilare, întâlnesc curentul ascendent de vapori care provoacă noi vaporizări, contribuind la concentrarea vaporilor de alcool.

O instalaţie de distilare continuă este prezentată în figura 15.7.

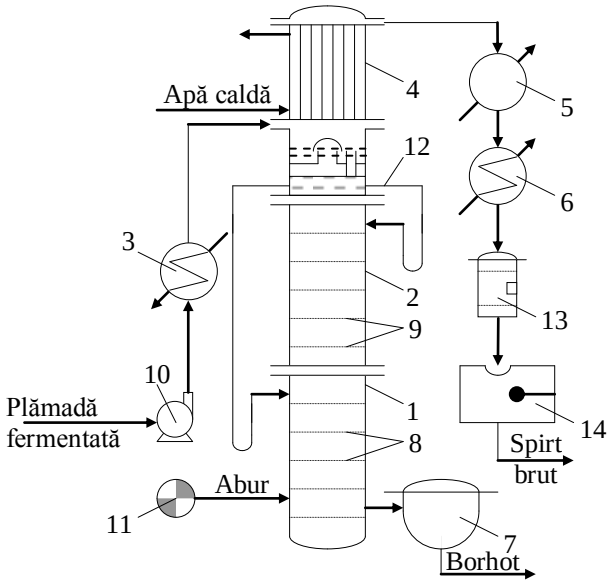


Fig. 15.7 Schema instalaţiei de distilare continuă pentru prepararea spirtului brut

Coloana de plămadă 1 este formată din segmenţi, prevăzuţi cu talere cu clopote 8, şi preaplinuri deversoare (vezi şi figura 15.6.).

Coloana de concentrare ("luter") 2, este şi ea împărţită în segmenţi, dar talerele cu clopote sunt înlocuite prin talere cu site 9, cu ştuţuri deversoare pentru asigurarea circulaţiei lichidului între segmenţi. În timpul funcţionării coloanei, lichidul de pe talerul-sită nu se poate strecura în jos, el fiind susţinut de presiunea vaporilor. Coborârea acestuia de pe un taler pe altul se face numai prin preaplinul deversoarelor.

În *regulatorului de borhot* 7 se află *probatorul de spirt* cu care se controlează dacă odată cu borhotul nu se evacuează şi alcool nedistilat. Regulatorul de borhot se fixează la nivelul coloanei de plămadă, deci nivelul lichidului din

aceasta trebuie să fie constant. Scopul regulatorului de borhot constă în a împiedica evacuarea necontrolată a borhotului din coloană care ar provoca pierderi de spirt. El funcţionează cu o supapă hidraulică de nivel constant, asigurat de un plutitor. De asemenea este asigurat şi controlul epuizării complete a borhotului de vaporii de alcool.

După cum se constată din figura 15.7, plămada fermentată se pompează cu ajutorul unei pompe cu debit reglabil 10, în preîncălzitorul 3, unde se preîncălzeşte, trece apoi în deflegmatorul 4, răcind produşii mai greu volatili. Din deflegmator, plămada preîncălzită intră pe la partea superioară a coloanei de plămadă 1 şi se distribuie pe talerele acesteia, ajungând până la baza coloanei. Aici, datorită aburului direct 11, care intră printr-o conductă laterală, plămada fierbe, iar vaporii de alcool şi apă care se ridică aduc la fierbere plămada de pe fiecare taler care se eliberează de produşii volatili. Aceştia urcă prin clopote barbotând, prin plămada talerului superior şi îmbogăţind pocentul de alcool al plămezii pe acest taler. Ajunsă la fierbere, şi această plămadă eliberează vaporii de alcool care se concentrează pe măsură ce ajung spre coloana de concentrare şi apoi spre vârful coloanei, pe baza fenomenelor alternative de condensare-evaporare, în timp ce plămada se epuizează treptat, pe măsură ce se apropie de baza coloanei.

Vaporii de alcool în concentraţie ridicată ies din coloană pe la partea superioară şi intră în deflegmatorul 4, unde se condensează parţial produşii greu volatili (flegmele). Aceştia se reîntorc în coloană prin închizătorul hidraulic 12, în timp ce vaporii cu temperatură de fierbere joasă părăsesc deflegmatorul pentru a se condensa şi răci în condensatorul tubular 5 şi respectiv în răcitorul cu serpentină 6. Spirtul curge apoi la filtrul 13, prevăzut cu un "felinar" , după care trece prin aparatul de control 14, pentru măsurarea cantitativă de alcool, şi de aici spre rezervorul colector, ca *spirt brut*.

Borhotul şi flegmele epuizate de alcool se adună la baza coloanei şi sunt alternativ evacuate prin regulatorul de borhot 7.

Instalaţia de distilare continuă funcţionează normal când temperatura în coloană este de 93–95°C, presiunea 0,12–0,13 atm, debitul de spirt la felinarul de control este constant, temperatura spirtului brut 15–17°C, iar tăria alcoolică 80–85 grade volumetrice.

Tăria alcoolică reprezintă concentra]ia alcoolică exprimată ^n procente de volum, iar un procent de volum de alcool etilic se numeşte *grad de tărie*. Un grad *volumetric* reprezintă procentele de alcool etilic pur din 100 ml de lichid alcoolic. Un grad *gravimetric* reprezintă procentul de alcool etilic pur din 100 g lichid alcoolic. Un grad *decalitru* (grad-dal) este cantitatea de alcool etilic pur care se găseşte ^ntr-un volum de un decalitru de lichid alcoolic, la temperatura de – 15°C şi care are tăria reală de 1 grad sau un procent de volum (un grad - dal este egal cu 0,1 l alcool etilic absolut – 100 % alcool etilic).

Înainte de punerea în funcţiune, coloana de distilare 2 se umple cu apă, în care se introduce apoi abur, pentru a constata dacă aceasta nu are scăpări în vapori pe flanşe.

Deflegmatorul 4 este un schimbător de căldură cu ţevi, confecţionate din cupru şi se montează chiar pe coloana de distilare. În partea superioară a deflegmatorului, răcirea sau încălzirea se efectuează cu apă, iar în partea inferioară cu plămadă fermentată. După fiecare două rânduri de ţevi, în deflegmator se introduce un grătar, care determină un contact intim între vaporii de alcool care urcă şi flegmele care coboară. Pe lângă funcţia de alimentare a coloanei de concentrare cu lichid alcoolic, deflegmatorul mai are şi rolul de a concentra suplimentar vaporii de alcool care ies din coloană, astfel că aceştia, după ce părăsesc deflegmatorul prin condensare, pot da un spirt brut de tărie alcoolică corespunzătoare. Condensarea parţială a vaporilor alcoolici în deflegmator se realizează printr-o răcire moderată cu apă, astfel că vaporii care rămân necondensaţi conţin o proporţie mai mare din componenţii volatili, iar cei care condensează o proporţie mai mare din componenţii mai puţini volatili. Condensarea parţială a unui amestec de vapori se numeşte *deflegmare*, iar lichidul alcoolic care se întoarce din deflegmator în coloană poartă denumirea *reflux* prin "*flegme*".

Filtrul de spirt şi *felinarul de control* servesc pentru reţinerea impurităţilor din spirt, împiedicând pătrunderea acestora în *aparatele de control* (aparate de înregistrare a producţiei de spirt), care fiind foarte sensibile şi de mare precizie ar putea fi dereglate.

Spirtul brut este supus în continuare unui proces de ***rafinare***, care se poate face cu instalaţii de rafinare cu funcţionare continuă sau periodică.

Instalaţiile de rafinare cu funcţionare continuă, sunt utilizate pe scară mai largă, deoarece au un consum mai redus de aburi, productivitate mare şi obţinere a unui spirt rafinat de concentraţie alcoolică uniformă şi de calitate superioară. O astfel de instalaţie este prezentată în figura 15.8.

Astfel, spirtul brut este pompat din rezervorul 1, unde se diluează cu apă, până la 40% concentraţie alcoolică. Din acest rezervor, spirtul diluat ajunge în preîncălzitorul 2, unde se preîncălzeşte cu apa de "luter" care iese din coloana de rafinare 7. În continuare, spirtul brut ajunge pe un taler de alimentare, situat aproximativ la mijlocul coloanei de separare a spirtului "frunţi" 3. Această coloană are o construcţie similară cu aceea a unei coloane de distilare.

Până când spirtul brut ajunge la baza coloanei de "frunţi", aldehidele şi esterii care formează "frunţile" sunt antrenaţi sub formă de vapori, se concentrează în jumătatea superioară a coloanei de "frunţi" şi trec în deflegmatorul 4. O parte din vaporii condensaţi se întoarce sub formă de "flegme" în coloana de "frunţi", iar altă parte trece în condensatorul 5, unde vaporii sunt condensaţi total formând spirtul frunţi, care se extrage continuu prin felinarul de control 6, însă nu în întregime, deoarece o parte se întoarce cu flegmele din deflegmator în coloana de "frunţi".

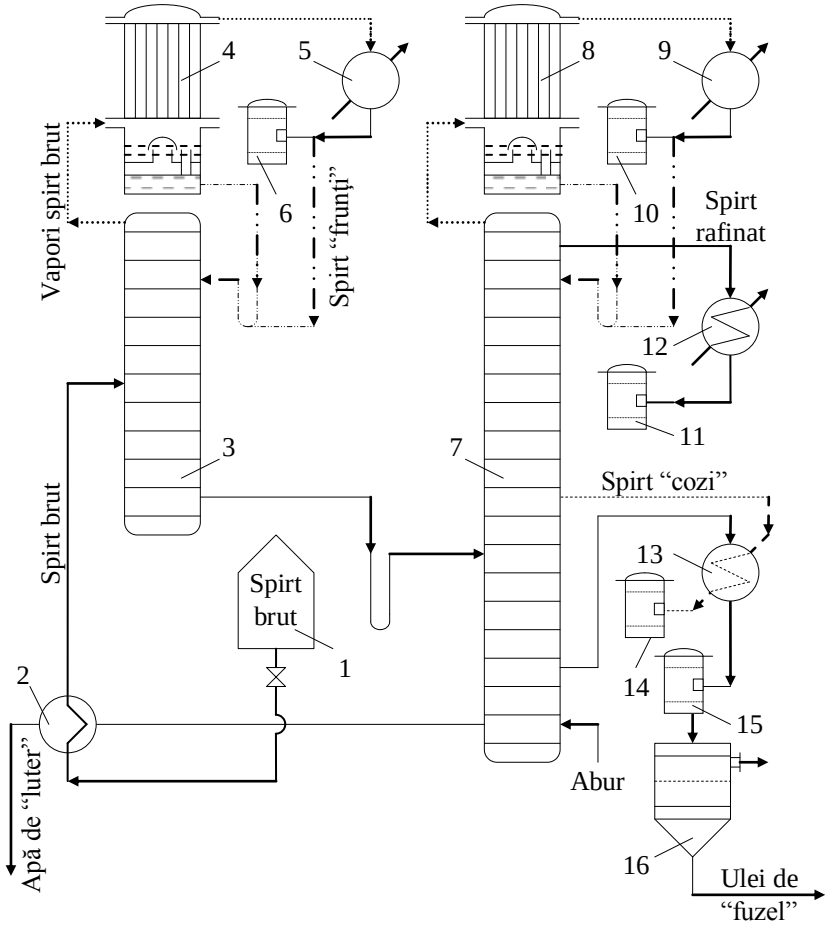


Fig. 15.8 Schema instalaţiei de rafinare continuă a spirtului brut

Spirtul brut din care s-au extras aldehidele şi esterii se scurge continuu de la baza coloanei de "frunţi" 3, pe talerul trei de alimentare al coloanei de rafinare 7.

Vaporii alcoolici care se formează în jumătatea inferioară a coloanei de rafinare sunt concentraţi în partea superioară a acesteia, de unde trec în deflegmatorul 8, unde are loc o condensare parţială (deflegmare). Vaporii care ies din deflegmatorul 8 sunt condensaţi total în condensatorul 9. Cea mai mare parte din spirtul condensat se întoarce în coloana de rafinare 7, împreună cu flegmele din deflegmatorul 8, iar o cantitate redusă se extrage pe la felinarul de control 10, fiind apoi trecută în rezervorul colector de spirt "frunţi".

Spirtul rafinat de calitate corespunzătoare se extrage sub formă lichidă de pe talerele primului segment de sus al coloanei 7, de unde trece în răcitorul 13, iar

apoi la felinarul de control 11, în aparatul de control şi se colectează în rezervorul de depozitare, pentru ambalare.

Spirtul "cozi" se captează de asemenea sub formă lichidă de pe talerele primului segment de deasupra celui pe care se face alimentarea cu spirt brut a coloanei 7, apoi trece în compartimentul de răcire al răcitorului 13, la felinarul de control 14.

Uleiul de "fuzel" se captează de asemenea în fază lichidă de pe talerele 3, 5, 7 şi 9 din partea inferioară a coloanei 7, din zona în care concentraţia spirtului este de 47,5–48,5%, de unde trece în compartimentul de răcire pentru uleiul de "fuzel" din răcitorul 13. De aici, prin felinarul de control 15 ajunge la separatorul de ulei de "fuzel" 16, iar din acesta din urmă în rezervorul de depozitare. Cantitatea de ulei de "fuzel" care se extrage este de 0,15–0,30% faţă de cantitatea de spirt brut prelucrat.

Pentru obţinerea unui randament bun de funcţionare a instalaţiei de rafinare, trebuie să se respecte cu cea mai mare stricteţe debitele de alimentare cu spirt brut, apă de răcire, abur, debitele de scurgere a spirtului rafinat, "frunţi" şi "cozi", precum şi presiunile prescrise.

Prin operaţia de rafinare se obţin trei fracţiuni. O primă fracţiune în care se află produsele mai uşor volatile decât alcoolul etilic (t.f. = 78,3°C), numite "frunţi" sau "cap" de distilare, tabelul 15.1.

Tabelul 15.1 *Componenţii principali ai spirtului "frunţi"*

Componentul	Temperatura de fierbere[°C]
Aldehidă acetică	20,80
Formiat de etil	54,15
Acetat de metil	56,00
Acetat de etil	77,05

Tabelul 15.2 *Componenţi principali ai spirtului "cozi"*

Componentul	Temperatura de fierbere [°C]
Alcool propilic	97,2
Apă	100,0
Alcool izobutilic	108,4
Izobutinat de etil	110,1
Butinat de etil	121,0
Alcool izoamilic	132,0
Izoavalerianat de etil	134,8
Acetat de izoamil	137,6
Furfurol	162,0
Izovalerinat de izoamil	196,0

A doua fracţiune conţine alcoolul etilic cu temperatura de fierbere t.f. = 78,3°C.

A treia fracţiune conţine produsele mai greu volatile cu temperaturi de fierbere mai mari de 78,3°C, numite "cozi" de distilare, tabelul 15.2.

15.1.4 Alte tehnologii de fabricare a spirtului

Fără a se insista asupra procedeelor tehnologice se vor prezenta doar schemele operaţiilor tehnologice de obţinere a spirtului din fructe, figura 15.9 şi din materii prime amidonoase, figura 15.10.

15.1.5 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

Fiecare etapă din procesul de fabricaţie a alcoolului, indiferent de procedeul utilizat, necesită norme de protecţia muncii. Se prezintă normele de protecţia muncii la fabricarea spirtului din melasă.

Pentru prevenirea accidentelor de muncă *la recepţionarea*, *depozitarea* şi *manipularea melasei* trebuie să se verifice golirea cisternei de melasă, care se face numai în timpul staţionării acesteia. Urcarea pe cisternă pentru controlul golirii se va face cu deosebită atenţie, mai ales în perioadele ploioase şi cele cu zăpezi sau îngheţ, pentru a se evita alunecările. Scara de acces pe rezervorul de malesă trebuie să fie menţinută în bună stare şi curată în vederea evitării căderilor prin alunecare. De asemenea, scara trebuie să fie prevăzută pe toată lungimea ei cu rezemătoare de spate. La partea superioară, pe toată circumferinţa, rezervorul de depozitare trebuie să fie prevăzut cu balustradă metalică de protecţie. Este interzisă intrarea în rezervorul de depozitare când acesta conţine melasă. Înainte de curăţarea rezervorului gol, se deschid gurile de vizitare ale rezervorului pentru eliminarea dioxidului de carbon, care se formează prin activitatea microorganismelor din melasă. Spălarea şi dezinfectarea rezervorului de melasă se execută de cel puţin 3 lucrători, sub directa supraveghere a şefului de echipă. Această operaţie nu va fi executată niciodată numai de o singură persoană.

În vederea prevenirii accidentelor de muncă *la manipularea materiilor auxiliare* trebuie să se respecte norme bine precizate. La deservirea instalaţiilor de descărcare, depozitare şi transport a acidului sulfuric, hidroxidului de sodiu, a formalinei, a amoniacului şi a pentaclorfenolatului de sodiu, este obligatorie folosirea echipamentului de protecţie, compus din ochelari, mănuşi, şorţ şi cizme de cauciuc. Diluarea acidului sulfuric se face numai prin turnarea treptată a acidului concentrat în apă sau agitare şi răcire. Flanşele de pe conductele de transport a acidului sulfuric, cele de la rezervorul de depozitare şi de la pompă trebuie să fie prevăzute cu manşoane de protecţie contra stropilor. În locurile de manipulare a acidului sulfuric se pun vase cu soluţie neutralizantă de carbonat de sodiu 10%, ce

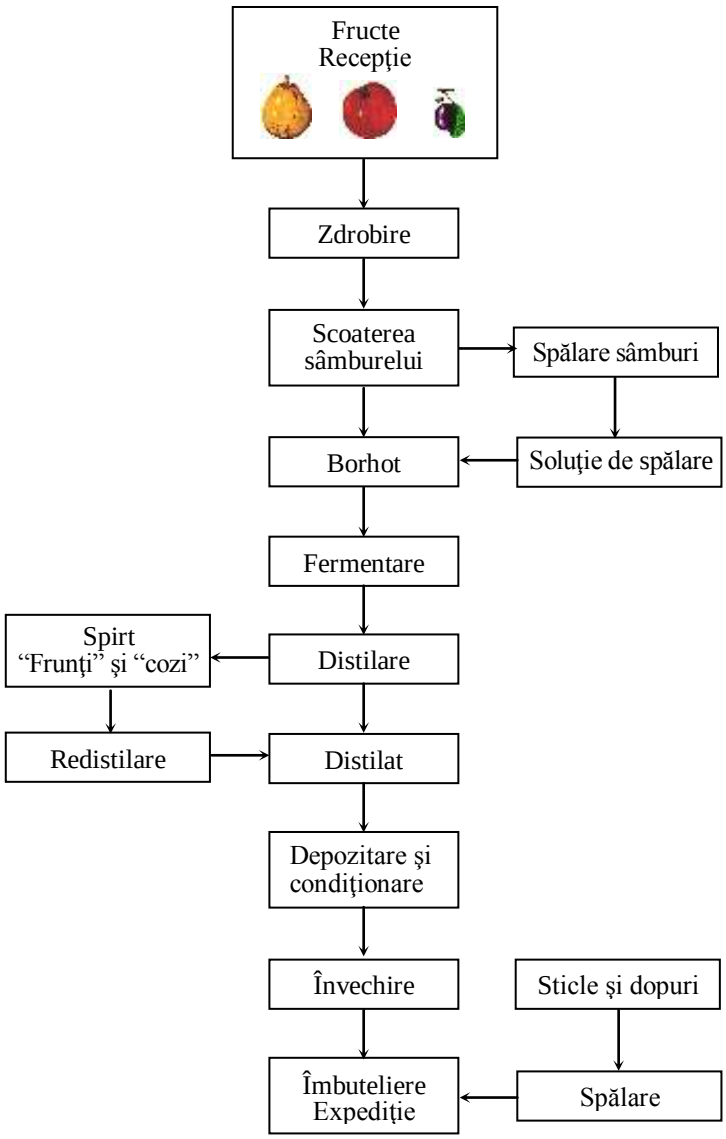


Fig.15.9 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a spirtului din fructe

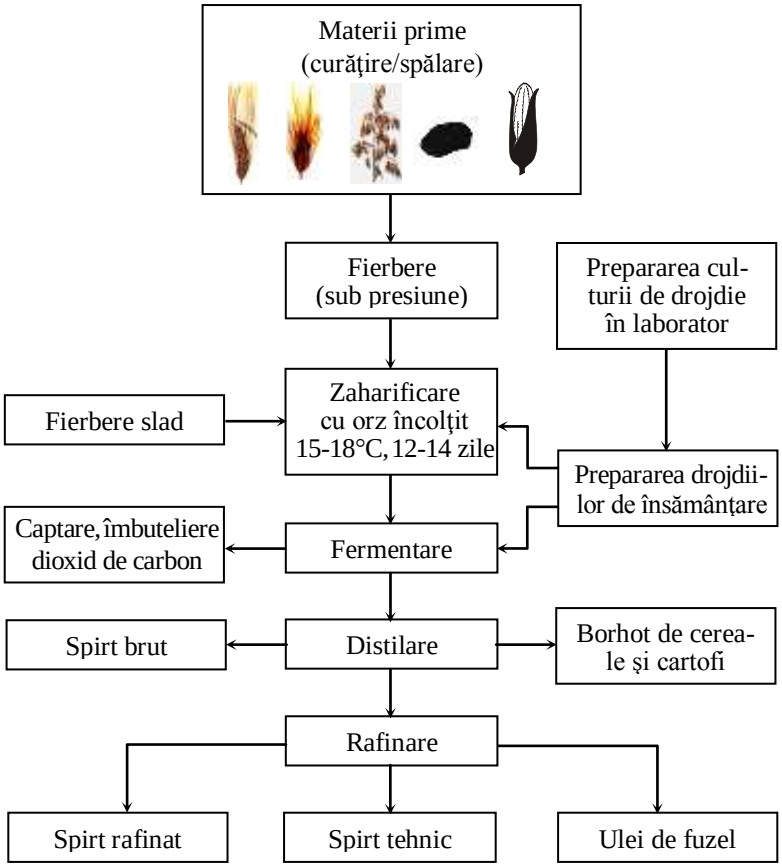


Fig.15.10 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a spirtului din materii prime amidonoase (cereale şi cartofi)

se foloseşte în cazul eventualelor stropiri cu acid sulfuric. La manipularea formalinei trebuie să se evite pe cât posibil inhalarea gazelor, întrucât aceasta conţine, pe lângă formalină, şi alcool metilic, între 2 şi 10%.

Pentru evitarea accidentelor de muncă în diferitele *faze de multiplicare a drojdiilor* nu trebuie să se pătrundă în aceste vase pentru a evita pericolul intoxicaţiei cu dioxid de carbon. Ventilele de abur defecte se demontează numai după închiderea ventilului de pe conducta principală de abur, care blochează pătrunderea în reţea a aburului de la centrala termică. Toate conductele de abur trebuie să fie izolate termic. La sterilizarea cu abur a vaselor se lasă capacul gurii

superioare de vizitare, puţin deschis, pentru a se evita deformarea vaselor, ca urmare a vidului care se creează prin condensarea aburului.

La *fermentarea* melasei, cea mai mare atenţie trebuie să se acorde măsurilor de eliminare a dioxidului de carbon din vasele şi din sala de fermentare. Dioxidul de carbon este un gaz care în concentraţie mare devine sufocant. Fiind mai greu decât aerul, dioxidul de carbon se scurge spre baza vaselor de fermentare şi spre pardoseala sălilor de fabricaţie. Principalele măsuri care trebuie respectate pentru prevenirea accidentelor ce pot fi cauzate de dioxidul de carbon constau în următoarele: sălile de fermentaţie trebuie să fie prevăzute cu guri de canal cât mai apropiate de nivelul pardoselii, prin care se aspiră cu un ventilator dioxidul de carbon. În sistemele moderne de aerisire se montează la înălţimea stabilită o conductă confecţionată din tablă (burlan) cu mai multe prize prin care se aspiră dioxidul de carbon. După golirea unui vas de fermentare, pătrunderea în interiorul lui este permisă numai cu mască şi numai după evacuarea dioxidului de carbon, evacuare ce se efectuează prin conducte. Racordurile de apă, abur, dioxid de carbon etc., trebuie să fie cât mai aproape de platforma de deservire a vasului pentru a se evita urcarea pe vas pentru manipulare. Este obligatorie folosirea centurii de siguranţă, când vasele de fermentare trebuie să fie spălate, la diferite înălţimi. Şi aici se foloseşte echipamentul de protecţie indicat.

Pentru evitarea accidentelor la *coloana de distilare* şi *rafinare* este necesar ca felinarele, aparatele de control, ventilele de apă, abur, anexele coloanelor să fie pe cât posibil grupate. Şi aici, toate conductele de abur trebuie să fie izolate termic, pentru prevenirea accidentelor. Curăţirea coloanei de distilare sau rafinare este permisă numai după oprirea şi răcirea acesteia. Este interzisă repararea coloanelor de distilare sau a anexelor în timpul funcţionării. Coloanele de distilare şi rafinare trebuie să fie prevăzute cu manometre pentru indicarea presiunii interioare. În sala de distilare-rafinare nu este permis fumatul, folosirea focurilor deschise (chibrituri, sudură, lămpi cu flacără deschisă etc.), utilizând numai lanterne cu baterii de 4–5 V. Motoarele electrice care acţionează pompele se montează în exteriorul încăperii. Încăperea trebuie să fie prevăzută cu instalaţie corespunzătoare de ventilaţie pentru eliminarea căldurii radiate de aparate şi a vaporilor de alcool. Platformele şi scările, ca orice altă încăpere de producţie, trebuie să fie prevăzute cu "mână" curentă (balustradă). După spălare, scările şi treptele nu se ung cu ulei, care poate provoca alunecarea. Sala trebuie să fie prevăzută cu o instalaţie de iluminare electrică independentă de 12 V, pentru cazurile de întrerupere a curentului electric.

15.2 Tehnologia fabricării vinului

15.2.1 Consideraţii generale

Vinul este o băutură alcoolică naturală, obţinută prin fermentarea alcoolică a mustului de struguri proaspeţi sau stafidiţi. Fermentarea se poate face împreună cu ciorchinii, pielițele şi seminţele. Studiul, elaborarea metodelor şi procedeelor de preparare şi condiţionare a vinului constituie obiectul *tehnologiei vinului*, iar ştiinţa care se ocupă cu această tehnologie se numeşte *oenologie.*

Principalele obiective ale oenologiei sunt: cunoaşterea dinamicii proce-selor fizico-chimice şi biochimice ce au loc în decursul dezvoltării şi maturării strugurilor, a proceselor fizico-chimice, biochimice şi microbiologice la transfor-marea mustului în vin, precum şi la formarea, maturarea şi învechirea vinurilor.

Cultura viţei de vie a început în *Orientul Apropiat*, pe la anul 4000 î.e.n. şi probabil mai devreme prin anul 2500 î.e.n. Cultura viţei de vie s-a extins la romani, la greci, germani, unguri, români, francezi, deoarece vinul a început să fie utilizat tot mai des la masa de Crăciun.

Obţinerea vinului este un proces de lungă durată care necesită o îngrijire deosebită începând de la recoltarea strugurilor şi până la condiţionarea, învechirea şi îmbutelierea vinului. Pentru prepararea vinurilor de calitate superioară, tehnologul trebuie să posede cunoştinţe tehnico-stiinţifice în ceea ce priveşte compoziţia chimică a materiei prime şi transformările fizico-chimice şi biochimice ale componenţilor respectivi. De asemenea, acesta trebuie să cunoască utilajele şi procesele tehnologice din diverse stadii ale obţinerii şi condiţionării vinului.

Conform legislaţiei viticole din ţara noastră, clasificarea vinurilor se bazează pe compoziţia chimică, însuşirile gustativ olfactive, modul de obţinere şi destinaţia lor. O clasificare generală a vinurilor este următoarea :

1. Vinuri de consum curent, cu un conţinut de 8–10% volumice de alcool:
   – de masă, alb, roz şi roşu cu diferite nuanţe;
   – de masă superior, alb, roz şi roşu cu diferite nuanţe.
2. Vinuri de calitate superioară, cu un conţinut de 11,5% volumice de alcool:
   – de calitate superioară (V.S.);
   – de calitate superioară cu denumire de origine (V.S.O.);
   – de calitate superioară cu denumire de origine şi trepte de calitate (V.S.O.C.).
3. Vinuri speciale, cu un conţinut variabil de alcool:
   – spumante sau gazeificate (vin spumos);
   – spumoase (şampanie);
   – licoroase sau de desert (muscaturile);

– aromatizate (vermutul sau vinul pelin);
– alte vinuri speciale şi mistelurile (sucurile şi musturile alcoolizate).

%n func]ie de con]inutul de zaharuri reduc@toare la litru de vin, vinurile se clasific@ astfel: *seci* (4 g/l), *demiseci* (4–12 g/l), *demidulci* (15–20 g/l), *dulci* (peste 50 g/l).

15.2.2 Caracterizarea materiilor prime şi auxiliare

În industria vinului **materia primă** o constituie ***strugurii***. Se cunoaşte faptul că strugurii se pot consuma în stare proaspătă sau conservată, se pot utiliza pentru obţinerea stafidelor, pentru prepararea mustului proaspăt pentru consum sau al mustului concentrat şi pentru vinificaţie.

Strugurii utilizaţi pentru vin trebuie să dea randament mare de must, în raport cu greutatea boabelor. Mustul obţinut trebuie să fie "armonios" constituit (zahăr, aciditate, extract aromă) pentru a rezulta vinuri caracteristice soiului şi podgoriei. De aceea se impune ca strugurii să aibă o coacere omogenă, să nu conţină bobiţe mici şi necoapte. Din unele soiuri de struguri româneşti, aproximativ 500 soiuri roditoare se obţin vinuri albe cum sunt: Crâmpişoara, Galbenă de Odobeşti, Creaţă românească, Fetească albă, Muscat Ottonel, Grasă de Cotnari, Frâncuşa, Plăvaia, Iordana (din podgoriile Odobeşti, Panciu, Coteşti, Huşi, Dealu Mare, Drăgăşani, Pâncota, Târnave, Cotnari, Pietroasele ş.a.) spre deosebire de vinurile europene din care se produc şi la noi în ţară: Riesling italian, Aligotte, Pinot gris, Traminer, Chardonnay. Din unele soiuri de struguri negri româneşti se obţin vinuri roşii: Fetească neagră, Băbească neagră, Negru vântos, Negru moale (din podgoriile Valea Călugărească, Dealul Bujorului, Segarcea ş.a.) spre deosebire de vinurile europene din care se produc şi la noi în ţară: Pinot noir (Burgunder), Cabernet-Sauvignon, Merlot. Vinurile roze se obţin din soiurile: Băbească, Roşioară, Braghină (din podgoriile Dăbuleni, Teremia, Sarica-Niculuţel ş.a.), spre deosebire de vinurile europene din care se produc şi la noi în ţară: Steinchillor roz, Bagator etc.

Strugurii în dezvoltarea bobului trec din punct de vedere ***fizic*** prin *patru perioade* caracterizate prin transformări biochimice, chimice şi anatomice: *de creştere* (erbacee, 40–45 zile, cu acumulare de zahăr în proporţie de 0,5–1%), *de pârgă* (două săptămâni, bobul se umflă şi devine mai elastic, cu creşterea acumulării în zahăr), *de coacere* sau *maturizare* (40–45 zile, cu acumulare de zahăr în must 17–25% şi diminuare a acidităţii) şi de *supracoacere* sau *stafidire* (începe când s-au lemnificat ciorchinii, strugurii se lasă pe butuc, boabele trăiesc pe baza rezervelor sale). Strugurii utilizaţi pentru obţinerea vinului trebuie să aibă în primul

rând un aspect organoleptic corespunzător, cu boabe mari, coapte, fără boabe stafidii, concentraţie de 17–20% zahăr şi 4–5 g/l aciditate (exprimată în H_2SO_4).

Pe de altă parte, ***compoziţia chimică*** a strugurilor trebuie să corespundă valorilor indicate. Ciorchina (care reprezintă 3,5% din greutatea strugurelui), conţine: apă (75–81%), taninuri (1–7%), substanţe azotoase (1,4–2%, se opun limpezirii vinului), substanţe minerale (1% ca sulfaţi, fosfaţi de potasiu şi cloruri de sodiu, potasiu, magneziu şi calciu). *Bobul*, adică miezul sau pulpa (nu pieliţa şi seminţele şi care reprezintă 84,5% din greutatea strugurelui) conţine: apă (60–81%), glucide (10–20%), alte substanţe dizolvate (5–6%), cum ar fi: acizi organici (dau mustului şi vinului prospeţime, "armonie", buchet, ajută la conservare şi limpezire), substanţe azotoase (săruri amoniacale, aminoacizi, amide, polipeptide, peptone şi proteine), substanţe pectice (pectină, gume, mucilagii vegetale), substanţe colorante (săruri organice), substanţe tanante (combinaţii complexe de zaharuri reducătoare cu acizi fenolici), vitamine (2–4 mg/l), enzime, drojdii.

Pentru o podgorie, producţia ***P***, în kg se calculează după formula:

$$P = (S_v - S_g) \cdot N_b \cdot G_s \qquad (15.7)$$

unde: S_v este suprafaţa viei în ha, S_g - suprafaţa golurilor din vie, în ha, N_b - numărul de butuci la hectar, G_s - producţia medie a strugurilor pe butuc, în kg, egală cu produsul dintre numărul mijlociu de struguri pe butuc S_b şi greutatea medie g_m, în kg, a unui strugure.

Pentru calcularea producţiei globale de must C_m în hl, dintr-o podgorie, se utilizează relaţia:

$$C_m = S_v \cdot P \cdot R / 100 \qquad (15.8)$$

unde: R este randamentul de must la prelucrarea strugurilor, celelalte simboluri au semnificaţile de mai sus.

Materiile auxiliare sunt în general cele utilizate pentru:

a. *Limpezirea* (îndepărtarea tulburelii sau a opalescenţei) vinurilor: bentonită uscată sau "bentovin" (silicat de aluminiu hidratat, aproximativ 20–30 g/100 l vin, pentru antrenarea substanţelor proteice), clei de peşte (extras din băşica înnotătoare a morunului şi nisetrului, aproximativ 0,4–0,5 g/100 l vin), gelatină (extras din cartilajele şi oasele animalelor, aproximativ 2–5g/100 l vin), lapte degresat (laptele de vacă smântânit şi fiert, aproximativ 0,5–1 g/100 l vin.

b. *Ambalare şi transport*: sticle de vin şi butoaie, capsule, coşuleţe, dopuri şi navete sau casete din material plastic sau lemn.

c. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie:* sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3–10%), lapte de var (soluţie 1%), clorură de var (soluţie 0,3– 0,4%),

formaldehidă (soluţie 0,5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

De asemenea, se folosesc ca **utilităţi**: energia termică, electrică, apa tehnologică, aburul şi aerul comprimat.

Se vor aborda în continuare tehnologiile de preparare a vinurilor albe, a vinurilor roşii (pe scurt), a unor vinuri speciale (prezentând numai schemele operaţiilor tehnologice) şi a oţetului alimentar.

15.2.3 Tehnologia preparării vinurilor albe

În procesul de fabricare a vinurilor albe, operaţiile tehnologice, figura 15.11, sunt grupate în *prelucrarea* strugurilor pentru obţinerea mustului, *fermentarea* mustului, *îngrijirea* dată vinului de la termiarea fermentării şi până la punerea în consum (formare, maturare, învechire, condiţionare şi îmbuteliere), grupuri de operaţii care influenţează tehnologia vinului .

Prelucrarea strugurilor pentru obţinerea mustului cuprinde următoarele operaţii tehnologice: *culesul* şi *transportul* strugurilor, *recepţia* strugurilor, calitativă (privind aspectul, conţinutul de zahăr care se face refractometric, densimetric sau chimic) şi cantitativă (cântărirea strugurilor), *zdrobirea*, (ruperea pieliţei strugurelui şi fărâmiţarea boabelor pentru a pune în libertate mustul şi miezul, realizată cu zdrobitorul cu valţuri sau cu lame), *desciorchinarea* sau *dezbrobonirea* (separarea boabelor de ciochini, realizată cu zdrobitoare-dezbrobonitoare, cu pompă sau centrifugal), *separarea* mustului "ravac" (45–65% din mustul total) de pieliţe şi seminţe (cu separatoare numite *linuri* simple, suspendate, scurgătoare rotative sau scurgatoare cu şnec), *presarea* boştinei (cu diferite tipuri de prese pentru epuizarea în must), *limpezirea* mustului (prin limpezire spontană 10–12 ore, prin folosirea frigului artificial până la temperatura la care substanţele în suspensie se depun, prin tratarea mustului cu dioxid de sulf SO_2 lichid, 5–15g/hl de must, cu metabisulfit de potasiu $K_2S_2O_7$, sulfit de sodiu $NaHSO_3$, sau prin centrifugare). Pentru depozitatra mustului în vederea limpezirii se utilizează căzi de brad sau de stejar.

După depozitare se face "corijarea" mustului care are compoziţii chimice anormale, urmărind îmbunătăţirea calităţii acestuia, prin:

– Corectarea prin adaos de zahăr (17g zahăr pentru obţinerea unui grad alcoolic) sau adăugare de alcool etilic concentrat sau distilat din vin. Adăugarea alcoolului se face în trei reprize: înainte de începerea fermentaţiei, în timpul fermentării tumultuose şi către finele fermentării. Conţinutul procentual C, de zaharuri din must se calculează cu formula:

$$C = [(N \cdot 4{,}25) / 4] \cdot 2{,}5 \qquad (15.9)$$

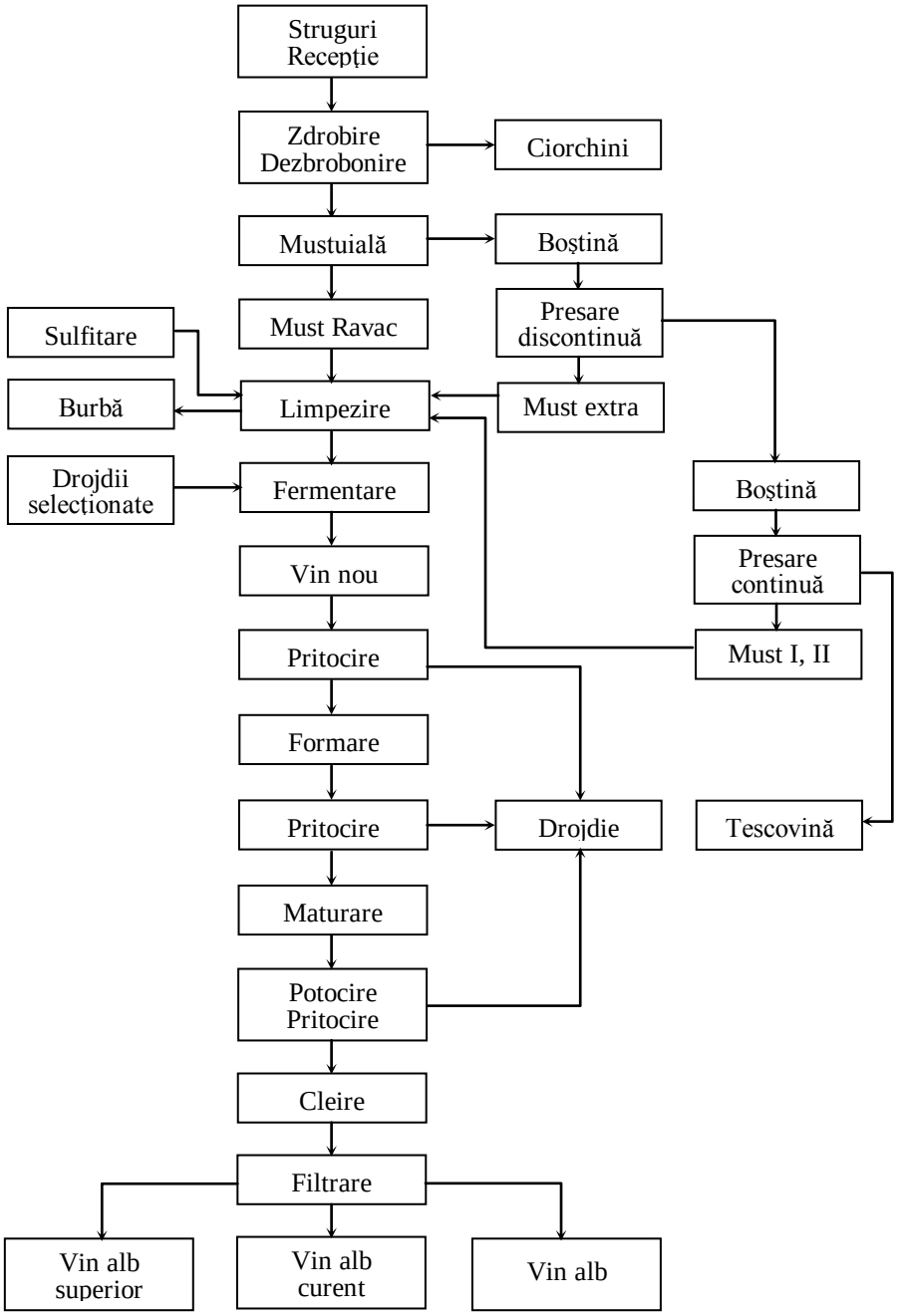


Fig. 15.11 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a vinurilor albe

unde: N este cifra citită pe scara din câmpul refractomentului, 4,25, raportul dintre densitatea mustului şi indicele refractometric, 4, un parametru stabilit print-un număr mare de determinări, 2,5, conţinutul mediu de substanţe organice nezaharate din must.

– Corectarea prin cupajare sau omogenizare a musturilor între ele, prin amestecarea a două sau a mai multor musturi în anumite proporţii.

– Corectarea acidităţii musturilor cu exces de aciditate prin cupajarea unui must cu aciditate mare cu musturi cu aciditate mică sau prin tratare cu $CaCO_3$ sau corectarea acidităţii musturilor cu aciditate redusă prin cupajarea cu musturi acide sau cu acid tartric sau citric.

– Corectarea musturilor insuficient colorate prin cupajarea cu soiuri tinctoriale sau prin adăugare de coloranţi extraşi din pieliţă.

– Corectarea musturilor cu conţinut redus de substanţe tanante prin adăugarea de 0,4 g tanin /l , prin fermentarea pe tescovină a unei părţi de must, sau corectarea musturilor care au un exces de tanin. Excesul de tanin împiedică fermentarea completă a musturilor. Corectarea se realizează prin bentonizarea musturilor, sau prin fermentarea la un loc a mustului respectiv cu mustul de la presarea primară şi în unele cazuri de la presarea secundară, pentru a obţine vinuri echilibrate în tanin.

În principiu este necesară şi prevenirea oxidării mustului, fie prin evitarea dizolvării oxigenului (scurtând durata de obţinere a mustului, sau utilizând atmosferă de dioxid de carbon pentru obţinerea mustului), fie prin distrugerea oxidazelor (căldură). După separarea părţii grosiere (“burba”) din must, acesta este supus fermentării.

Fermentarea mustului constă în transformarea (sub influenţa enzimelor care au rol de catalizator) zaharurilor fermentescibile acumulate (circa 150–200 g/l), în alcool, în dioxid de carbon şi produşi secundari (microelemente) conform reacţiei (15.6). De fapt, fermentarea mustului este un proces complex de natură microbiană, care determină saltul calitativ de transformare a acestuia, fie prin fermentare naturală, fie prin fermentare cu culturi pure, într-o băutură cu proprietăţi organoleptice specifice - vinul. Fermentarea mustului, în general, se desfăşoară cu culturi pure, maiele de drojdii, care asigură o fermentare mai rapidă a mustului, o fermentare completă a zaharurilor, formarea unei cantităţi de alcool cu 0,5–1% mai mare decât fermentaţia naturală, o limpezire mai uşoară a vinului, precum şi o rezistenţă mai bună la alterări a vinului în timpul păstrării sale.

Enzimele naturale care produc fermentarea mustului sunt: alcoolaza, oxidaza, invertaza, glicogenaza, maltaza, lipaza, endotriptaza, hidrogenaza.

Drojdiile naturale care se găsesc în struguri şi care produc fermentarea vinului sunt: Saccharomyces cerevisiae, varietatea ellipsoideus, Saccharomyces

apiculata, Saccharomyces pasteurianus. Pe lângă acestea sunt şi drojdii care afectează fermentarea.

Mustul este influenţat în fermentarea sa de: temperatură, lumină, presiune, concentraţia de oxigen, concentraţia de dioxid de sulf, concentraţia acizilor minerali (H_2SO_4, H_3PO_4, inhibitor peste 0,5%), acizilor organici (tartric, malic, succinic, inhibitor peste 0,8%), acţiunea taninului, influenţa alcoolului, influenţa zahărului (inhibitor peste 70% conţinut), acţiunea substanţelor antiseptice (limpezire prin sulfitare cu H_2SO_3), acţiunea sărurilor minerale (K, Mg ajută la dezvoltarea drojdiilor în timp), folosirea drojdiilor selecţionate în vinificaţie.

În timpul fermentării sunt importante trei etape, în care se produc transformări ale mustului, după cum urmează:

1. Etapa de *fermentare iniţială*, când are loc înmulţirea drojdiilor (1–5 zile), care se caracterizează printr-o urcare lentă a temperaturii mustului şi o slabă degajare de dioxid de carbon, scăderea concentraţiei de zaharuri, preducerea unor mici cantităţi de alcool. Dozele mari de SO_2 paralizează activitatea drojdiilor.

2. Etapa *fermentatiei tumultoase* (6–10 zile), când mustul se tulbură şi este pe cale de a deveni vin. Temperatura mustului creşte simţitor, drojdiile se înmulţesc şi o cantitate mare de zahăr se transformă în alcool cu degajare de dioxid de carbon CO_2. Mustul care se transformă în vin este tulbure.

3. Etapa *fermentaţiei lente*, alcoolul produs şi conţinutul mic de zahăr fac ca activitatea drojdiilor să scadă. O parte din ele îşi încetează activitatea şi cad la fund sub formă "sporulată". Degajările de CO_2 sunt mici şi temperatura vinului scade până la temperatura mediului ambiant.

Fermentarea mustului trebuie dirijată prin adăugare de "maia" de drojdie necesară (fermentare biologică), de asigurare cu pâlnii de fermentare a vaselor iar, după limpezirea sa, de asigurare a temperaturii optime. După terminarea fermentaţiei tumultoase de fac plinurile la vase, în scopul evitării oxidării vinului şi se face analiza fizico-chimică şi microbiologică completă. Toate acestea se fac pentru a evita oprirea fermentaţiei cauzată de SO_2 sau de o temperatură scăzută.

Natura biochimică a procesului de fermentare este legată de procesele metabolice ale drojdiilor folosite în vinificaţie. Astfel, prin fermentarea alcoolică au loc următoarele transformări: degradarea biochimică a zaharurilor cu formare de esteri (prin fosforilare), formarea triozelor prin scinderea esterilor, dehidrogenarea (oxidarea) triozelor cu formarea acidului piruvic $CH_3–CO–COOH$, decarboxilarea acidului piruvic la aldehidă acetică $CH_3–CHO$, reducerea aldehidei acetice la alcool etilic C_2H_5OH.

Procedee tehnologice moderne de obţinere a vinurilor albe folosesc fermentarea semicontinuă şi continuă.

Fermentarea *semicontinuă* constă în adăugarea peste mustul de fermentare

de must proaspăt la 25°C. Din mustul astfel cupajat, o cantitate egală cu cantitatea de must proaspăt adăugată se trece în alt vas şi este însămânţat cu drojdii. Vasul iniţial este lăsat să-şi continue fermentarea. În perioada adăugării mustului proaspăt, fermentaţia alcoolică lâncezeşte sau încetează un timp, după care continuă să se desfăşoare.

În fermentarea *continuă*, mustul proaspăt, fiind mai greu decât vinul, se introduce în mod continuu în recipientul de fermentare pe la partea inferioară iar pe la partea superioară a aceluiaşi recipient, tot în mod continuu, se separă vinul.

În figura 15.12 se prezintă o schemă sugestivă a procesului tehnologic de preparare a vinurilor albe prin procedeul semicontinuu.

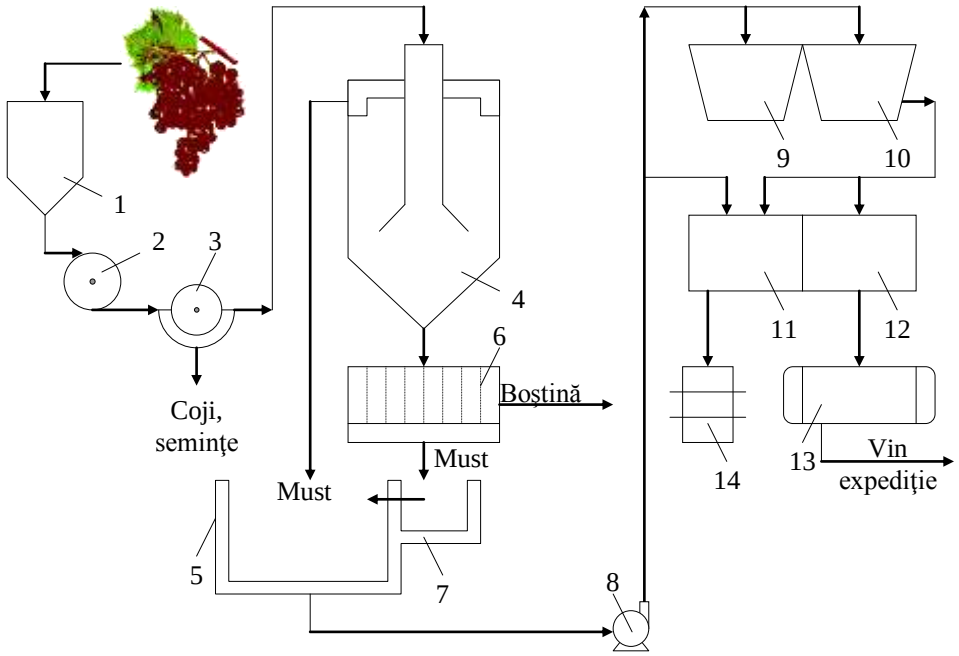


Fig. 15.12 Schema tehnologică de preparare a vinurilor albe

Conform schemei tehnologice din figura 15.12, strugurii culeşi şi sortaţi sunt trecuţi în buncărul de alimentare 1, de unde sunt introduşi pentru a fi zdrobiţi şi desciorchinaţi cu ajutorul zdrobitorului-dezdrobitor, reprezentat în figură printr-un alimentator cu valţuri 2, trecuţi la pompa centrifugă 3. Mustul "ravac" obţinut este separat în continuare de pieliţe şi seminţe în separatorul (linul) 4 şi trecut prin partea laterală în bazinul de colectare principal, pentru must, 5. "Boştina" separată la partea inferioară a linului 4, este presată prin filtrul-presă 6, pentru epuizare în must, iar mustul este colectat în bazinul secundar de colectare 7, de unde este trimis

în bazinul 5. De aici, după ce mustului i se corectează aciditatea şi tăria, este trimis prin intermediul unei electropompe 8, în bazinele de limpezire a mustului 9 şi 10 şi apoi în cisternele de fermentare semicontinue 11 şi 12, unde peste mustul de fermentare se adaugă şi must proaspăt la t = 25°C. După fermentare se separă vinul şi se depoziteză fie în cisterne 13, fie în vase speciale, numite "budane" 14, unde se va desfăşura în continuare procesul de formare, maturare şi învechire.

Transformările de natură fizico-chimică, biochimice şi microbiologică care au loc în masa vinului, după obţinerea mustului la atingerea celui mai înalt punct în formarea vinului, "***ascendenţa***" vinului, sunt grupate în trei etape: *formarea* vinului, care cuprinde fazele de la terminarea fermentaţiei şi până la primul "pritoc" (când se depune pe pereţii şi pe fundul vaselor o parte din sărurile de tartru ca bitartraţi, în exces, sub formă de "tirighie", are loc degajarea dioxidului de carbon care a rămas în masa vinului în timpul fermentării, se produce o îmbogăţire a vinului în substanţe azotoase noi etc.), *maturarea* vinului adică transformările oxido-reducătoare la un potenţial ridicat (când au loc insolubilizările şi precipitările substanţelor coloidale nestabile din vin), şi *învechirea* vinului (când au loc reacţii de reducere, care se petrec la un potenţial redox scăzut, cu obţinerea unor substanţe noi, esteri care contribuie la formarea buchetului vinului). Buchetul vinului nu este numai un rezultat al fenomenelor chimice de esterificare care au loc în perioada de învechire, ci este şi rezultatul transformărilor care au loc în substanţele pe care le-au conţinut strugurii, a celor apărute în timpul fermentării alcoolice. Substantele buchetoase din struguri nu se distrug în timpul învechirii, ci suferă transformări care imprimă vinului caracterele soiului din care provin.

După perioada de "ascendenţă" a vinului, când calităţile gustative se dezvoltă la maximum, urmează şi o perioadă de decădere, "***descendenţă***" sau *degradare*, deteriorare a calităţilor vinului, în care, treptat, treptat, calităţile gustative scad, buchetul începe să dispară, deoarece se diminuează aciditatea, datorită unor depuneri pe pereţii şi la fundul sticlei, determinând o tulburare a vinului. Aceste deteriorări, care uneori apar, trebuie evitate, şi sunt numite defectele şi bolile vinului. *Defectele* vinului sunt de natură fizico-chimică (casarea sau brunarea tatano-ferică, fosfato-ferică, cuproasă, proteică) de natură coloidală, de natură biochimică (casarea sau brunarea oxidazică) şi de ordin accidental (miros de hidrogen sulfurat, gust şi miros de mucegai, gust de drogă sau de butoi). *Bolile* vinului, sunt determinate de procese aerobe (oţetirea, mucegăirea sau floarea vinului) şi anaerobe, cum ar fi: băloşirea (obţinerea unei mase vâscoase asemenea uleiului), acrirea lactică şi manitarea (gustul acru-dulceag), amăreala vinului (formarea acroleinei $CH_2 = CH - CHO$, care dă gustul de acru), izul de şoarece (mai ales la şampanie), fermentaţia tartrică (culoarea cenuşiu-murdară). Se prezintă doar reacţiile chimice care au loc la oţetirea vinului:

$$CH_3–CH_2–OH + O_2 \rightarrow CH_3–COOH + H_2O \qquad (15.10)$$

$$CH_3–COOH + HO–CH_2–CH_3 \rightarrow CH_3–COO–CH_2–CH_3 + H_2O \qquad (15.11)$$

şi la mucegăirea (obţinerea floarei):

$$CH_3–CH_2–OH \rightarrow CH_3–CHO + H_2O \qquad (15.12)$$

Unele dintre defectele şi bolile vinului se pot preveni, se pot remedia sau trata prin cleire, filtrare, refrigerare, urmată de pasteurizare sau adăugare a unei doze de dioxid de sulf, 10–15g/hl vin.

În cursul fermentaţiei alcoolice a mustului, în recipientele în care are loc fermentarea se lasă un gol de circa 1/3 din volum. După terminarea fermentaţiei tumultoase, se procedează la îngrijirea, condiţionarea şi îmbutelierea vinului. În acest sens *golul* rămas *se umple* şi vasele se astupă cu dopuri sau capace, după felul recipientului.

Vinul nou mai conţine încorporată în masa sa o anumită cantitate de dioxid de carbon, care se degajă treptat, în funcţie de temperatură. Aceasta se adună sub dop, formând o pernă de protecţie contra aerării vinului şi creând un gol în interiorul vasului. În afară de golurile create prin degajarea dioxidului de carbon, în vase se mai formează goluri datorită scurgerilor de vin prin pereţi, doage sau robinete, evaporarea vinului prin pereţi, funduri sau contracţia de volum la scăderea temperaturii.

În mod curent, aceste goluri create prin degajarea dioxidului de carbon se completează, la început din două în două săptămâni, iar după ce vinul s-a liniştit, completarea se face la intervale mai mari de timp. Când nu mai există vin, pentru a face plinul, se va umple acest gol cu dioxid de carbon (din butelii) sau cu dioxid de sulf.

După terminarea fermentaţiei, obligatoriu se efectuează *separarea* sau *pritocirea* vinului limpezit, de depozite sau drojdie prin operaţia numită *prima* "pritocire". După primul ger, în decembrie sau ianuarie, când din vin s-a depus cea mai mare parte din substanţele aflate în suspensie precum şi excesul de săruri de acid tartric se efectuează o *a doua* "pritocire". Dacă vinul este complet fermentat, se efectuează şi *a treia* "pritocire", în luna martie, înainte de a apare căldura primăverii, care poate favoriza reînceperea activităţii microflorei. În luna august sau septembrie, înainte de începerea campaniei de vinificaţie, se execută *a patra* "pritocire". Drojdiile care se găsesc în formă sporulată sunt legate de cristalele de bitartraţi, depuse pe fundul vaselor, iar vinul limpede este aproape steril. În general, *numărul pritocirilor* este determinat de natura vinului, de condiţiile de evoluţie ale lui şi de scopul urmărit.

Cu toate acestea nu se obţine o limpezire perfectă, deoarece în masa vinului există unele substanţe proteice şi particule fine, care formează un sistem dispers coloidal, ce rămâne în masa vinului. Vinul se va *limpezi* prin diferite procedee ca de exemplu cu bentonită uscată.

În continuare, se efectuează operaţia de *filtrare* sau *centrifugare* tot cu scopul de limpezire, dar şi de obţinere a stabilizării vinului pentru eliminarea din vin a particulelor grosiere şi mici, care se află în suspensie. În acest scop se trece

vinul printr-o membrană poroasă de natură şi compoziţie diferită, de obicei filtre cu site (saci sau plăci) sau centrifuge. În figura 15.13 se prezintă ca exemplu mo-

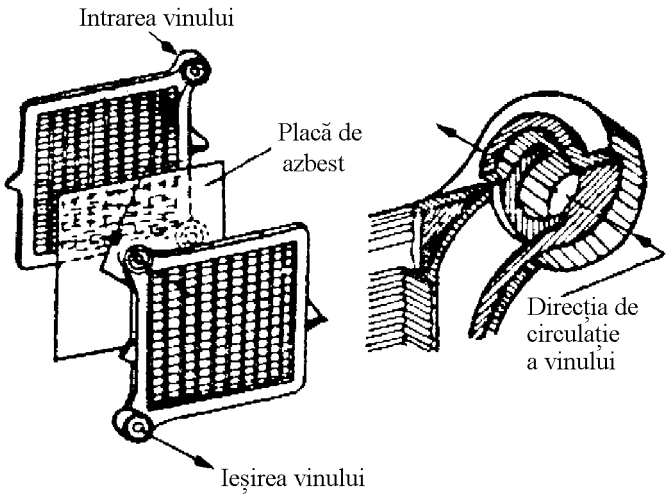


Fig.15.13 Schema circulaţiei vinului în filtre cu plăci

dul de circulaţie a vinului într-un filtru cu plăci, iar în figura 15.14, la un separator centrifugal, unde s-a indicat prin săgeţile 1 şi 2 semnul de circulaţie a vinului. Impurităţile suspensiilor ce se separă în spaţiul 4, de pe talerele perforate 3, sunt evacuate prin inelul 5 şi canalul 6.

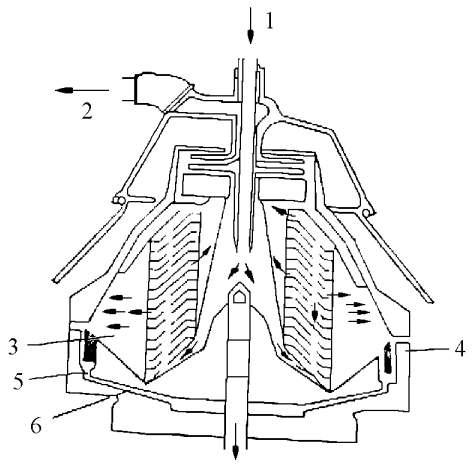
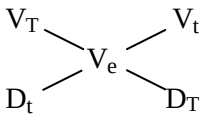


Fig 15.14 Schema circulaţiei vinului într-un separator centrifugal

Deoarece în masa vinurilor se mai află încă celule de drojdii sau mucegaiuri, săruri ale acidului tartric în suspensie, exces de fier sau cupru, care duc la tulburarea vinului, după turnarea lui în sticle, în continuare se procedează la *stabilizarea* vinurilor. De aceea sunt necesare tratamente termice (la cald, prin pasteurizare) sau la frig (se menţine 7–12 zile la această temperatură, pentru depunerea substanţelor în suspensie), tratarea cu acid metatartric (frânarea depunerii sărurilor tartrice, în exces), demetalizare (adăugare de ferocianură de potasiu pentru precipitarea fierului, cuprului şi manganului). În alte situaţii, pentru vinurile dulci se efectuează stabilizarea biologică, prin metode fizice, chimice sau biochimice.

Operaţia care urmează este *omogenizarea* şi *cupajarea* vinurilor, adică amestecarea a două sau mai multe vinuri în anumite proporţii, în scopul îmbunătăţirii calităţii lor, după regula *"steluţei cupajelor*" a cărei formulă este:



(15.13)

unde: V_e este tăria vinului ce trebuie obţinut, în grade Salleron (un grad Salleron reprezintă conţinutul în % de alcool pur la 100 ml vin), V_T - tăria vinului mai concentrat, V_t - tăria vinului mai slab, D_T - diferenţa între tăria vinului ce trebuie obţinut şi a vinului mai tare, D_t - diferenţa între tăria vinului ce trebuie obţinut şi tăria vinului mai slab.

Când trebuie determinate şi cantităţile ce intră în cupaj, cea mai simplă formulă este:

$$x = [(V_e - V_t) / (V_T - V_e)]\ V_s \qquad (15.14)$$

unde: x este cantitatea de vin cu tăria cea mai mare, în l, V_s - cantitatea de vin cu tăria mai slabă, în l, V_e - tăria vinului ce rezultă din cupajare, în grade Salleron, V_t - tăria vinului mai slab, în grade Salleron, V_T - tăria vinului mai tare, mai concentrat, în grade Salleron.

După cupajare, vinurile se *îmbuteliază* în sticle, se capsulează şi se etichetează.

Deşeurile care rămân din industria vinului se valorifică. Astfel, ciorchinii se folosesc pentru hrana animalelor sau, după uscare, drept combustibil. Din tescovină se separă seminţele (care se folosesc la preparare de ulei), acidul tartric, zahărul şi alcoolul care a mai rămas, iar tescovina rămasă este utilizată la furajarea animalelor. Din drojdia de vin se extrage acidul tartric, alcoolul rămas, după care se utilizează, fie pentru obţinere de drojdie, fie pentru furajarea animalelor. "Tirighia" (cristalele sărurilor acidului tartric, care se formează după terminarea fermentării,

în timpul evoluţiei vinului, se depun pe fundul vasului în care se găsește vinul) se folosește pentru fabricarea acidului tartric, iar reziduul se aruncă la canal.

15.2.4 Tehnologia preparării vinurilor roşii şi a unor vinuri speciale

Vinificarea *în roşu* diferă de vinificarea în alb, în sensul că aici mustul fermentează la un loc cu pieliţele şi seminţele, iar în unele cazuri şi cu ciorchini.

Operaţiile principale sunt: culesul şi transportul strugurilor la cramă, recepţia calitativă şi cantitativă a strugurilor, zdrobitul şi desciorchinatul strugurilor, trecerea boştinei în vasele de fermentare, cu adaos de SO_2 şi "maia" de drojdii selecţionate, fermentarea boştinei, separarea vinului "ravac" de boştină şi presarea boştinei, urmând apoi formarea, maturarea, învechirea vinului, îmbutelierea (operaţii care sunt identice cu cele ale vinurilor albe).

Fermentarea boştinei se realizează în căzi deschise sau închise, cu "căciulă" la suprafaţă sau scufundată.

Pentru prepararea unor *vinuri speciale* se vor prezenta în continuare numai schemele generale ale operaţiilor tehnologice respective, figurile 15.15-15.17.

Din punct de vedere energetic 1 l de vin ce are 10% vol. alcool aduce în bilanţul energetic circa 600–700 cal., ceea ce reprezintă 25% din necesarul zilnic al organismului. Corelarea din punct de vedere energetic cu alte alimente a unui litru de vin este dată în figura 10.15.

15.2.5 Tehnologia preparării oţetului

Spre deosebire de fermentaţia alcoolică, unde oxigenul are numai rolul de a mări activitatea drojdiilor, fermentaţia acetică nu se realizează decât sub acţiunea oxidantă pe care o are oxigenul şi pe rolul acestuia în descompunerea alcoolului etilic, conform ecuaţiei (15.10).

Oxidarea se produce ca urmare a acţiunii unor bacterii denumite *Bacterium aceti*. Acestea sunt bacterii aerobe care, pentru realizarea acţiunii de transformare a alcoolului în oţet, au nevoie atât de oxigen cât şi de o anumită temperatură, la care activitatea lor să fie maximă.

Pentru ca lichidele alcoolice să se transforme în oţet, trebuie asigurate următoarele condiţii de lucru:

– tăria alcoolică să nu depăşească limita pentru care sunt aclimatizate bacteriile şi să nu fie sub 3 grade, întrucât fermentaţia se dezvoltă în condiţii mai bune, la concentraţii care se apropie mai mult de limita superioară a tăriei;

– temperatura de oxidare să fie menţinută între limitele optime 25-30°C ;

– bacteriile acetice să fie specifice şi acomodate materiei prime şi tăriei alcoolice a lichidelor care sunt supuse oxidării.

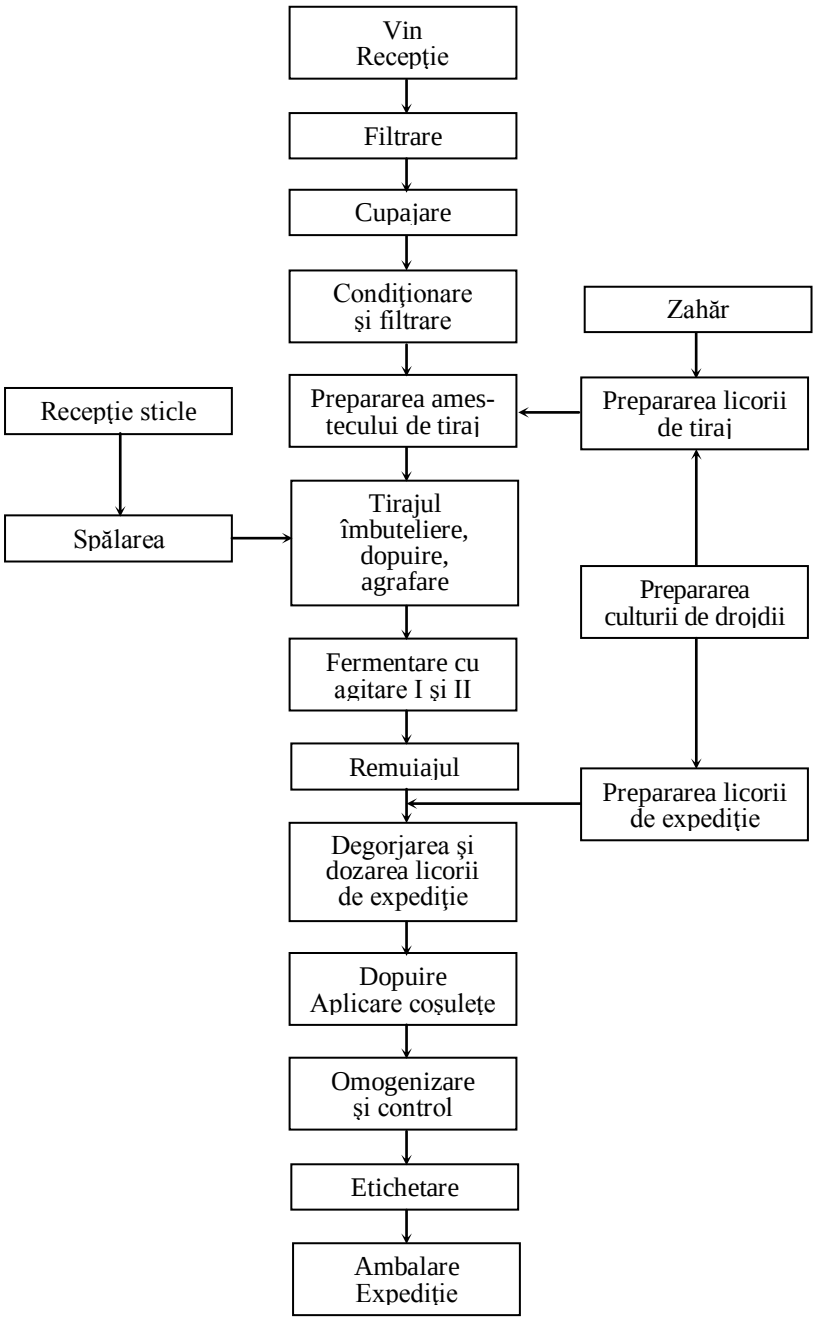


Fig.15.15 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a vinurilor spumante

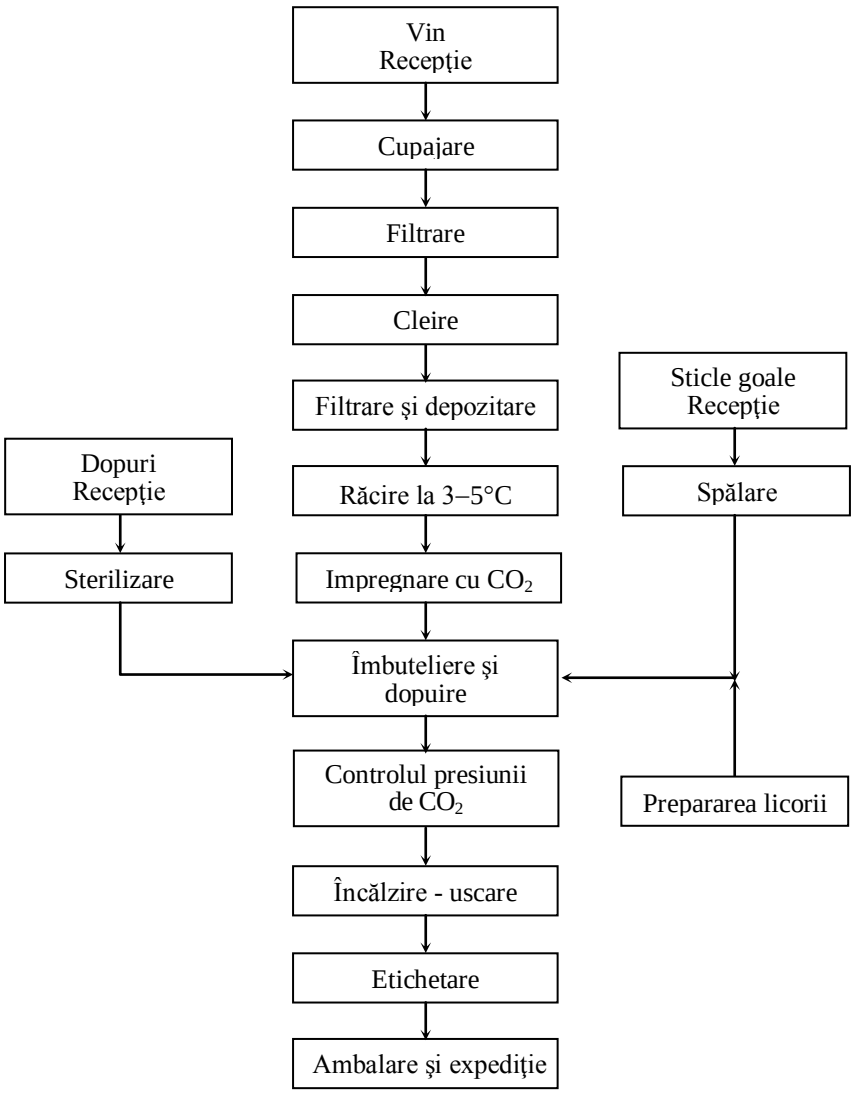


Fig.15.16 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a vinului spumos

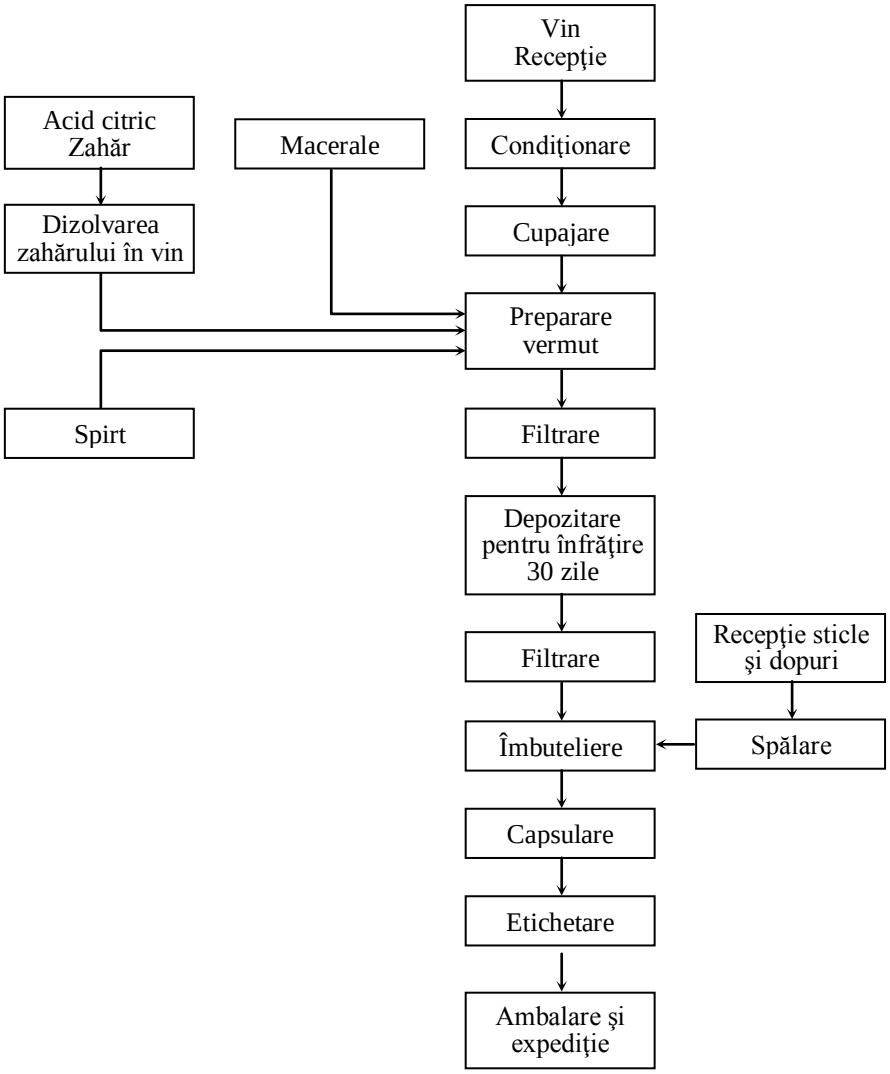


Fig.15.17 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a vermutului şi a bitterului

În afară de oxidarea acetică a alcoolului etilic din diferite lichide alimentare, oţetul se fabrică şi prin *următoarele metode*:

– prin distilarea uscată a lemnelor în absenţa aerului, la 300–400°C, în distilat obţinându-se 7–11% acid acetic. Din produsul rezultat, acidul acetic este precipitat cu lapte de var, sub formă de acetat de calciu $Ca(CH_3COO)_2$. Apoi se face descompunerea lui cu acid sulfuric concentrat. Sărurile de calciu se depun sub formă de sulfat insolubil, iar acidul acetic rămâne în stare lichidă. Pentru ca acidul acetic rămas să nu fie impurificat cu acid sulfuric, adăugarea acidului sulfuric se face pe baza unui calcul stoechiometric;

– sintetic, din acetilenă, prin transformarea în aldehidă, folosind acidul sulfuric drept catalizator şi apoi prin oxidarea acesteia.

Acidul acetic se găseşte în comerţ sub patru forme: acid acetic tehnic (30–50%), acid acetic tehnic concentrat 95%, acid acetic glacial (96–99,5%) şi acid acetic alimentar (3–9%).

Acidul acetic alimentar poartă denumirea materiei prime şi a procedeului tehnologic folosit la fabricare.

Materiile prime utilizate sunt: vinul de hibrizi producători direct, vinuri cu tării alcoolice care nu sunt apte de consum, spirtul din vin, din cereale, cartofi sau melasă, fructele sau zahărul (maltoza) rafinat sau melasa.

Procesul tehnologic de fabricare a oţetului alimentar este destul de dificil şi complex din cauză că drojdiile sunt foarte sensibile atât la variaţii de temperatură cât şi la calitatea aerului cu care se face oxigenarea, la compoziţia materiei prime etc.

Cu cât materia primă este în contact mai intim şi mai îndelungat cu oxigenul, cu atât are loc o transformare mai completă. În acest scop, în industria modernă, s-au introdus suporţi oxidanţi, care să nu fie atacaţi de acidul format, însă care să asigure un contact cât mai mare al lichidului cu aerul şi să nu influenţeze negativ asupra dezvoltării drojdiilor.

Cel mai bun suport, care se află şi astăzi în procesul de fabricaţie industrială, este talaşul în spirală, din lemn de fag bine uscat.

O metodă perfecţionată în care talaşul în formă de spirală este folosit ca suport oxidant este următoarea:

Într-o cadă de 1500–2000 l de formă tronconică, se aşază la o distanţă de circa 15 cm de fund, un grătar găurit. Pe acest grătar se aşază talaşul până la o înălţime de circa 20 cm de fundul superior. Peste talaş la partea superioară se fixează un capac cu găuri mici prin care cad înspre talaş, nişte sfori de circa 20 cm lungime.

Pereţii căzii, unde se află talaşul, sunt găuriţi din loc în loc pentru a da posibilitatea aerului să pătrundă cât mai puternic în acest spaţiu. Din loc în loc, în aceste orificii, se aşază, la distanţe egale, termometre cu "cot" care trebuie să pătrundă în talaş pe o adâncime de peste 20 cm. Când cada este gata, se toarnă, prin vana capacului aflat deasupra căzii, oţet proaspăt fermentat. Acesta se scurge în

capacul ciuruit, se prelinge pe sforile de la capac, peste talaşul în spirală şi oţetul care nu s-a îmbibat în talaş se scurge în spaţiul liber dintre grătarul care serveşte ca suport al talaşului şi fundul căzii (sistem Schutzenbach). Se continuă operaţia de turnare a oţetului proaspăt până ce talaşul s-a îmbibat bine. Oţetul proaspăt trebuie să aibă temperatura cuprinsă între 30–35°C pentru a putea ridica şi temperatura suportului de oxidare.

Când talaşul s-a îmbibat complet, se introduce o plămadă formată din oţet, alcool 3–4%, şi apă cu aciditate între 6–7%. Adaosul de plămadă se face în cantităţi de 15–20 l, la intervale de 4 ore, până ce lichidul a început să curgă în spaţiul liber, moment în care aparatul este gata pregătit pentru funcţionare.

Se face o bună aerisire, se aşteaptă până ce temperatura s-a ridicat cu 20–30°C, după care se adaugă o nouă plămadă. Lichidul cules la partea de jos se introduce din nou în aparat. Se face analiza lichidului ce se scurge în partea de jos şi când conţine numai 0,2% alcool, operaţia se consideră terminată.

15.2.6 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În cazul vinurilor, în timpul *fermentării* alcoolice, dioxidul de carbon care se degajă fiind mai greu decât aerul, se lasă în jos. Din această cauză, în cramele prevăzute şi cu pivniţă, pericolul intoxicării cu dioxid de carbon este foarte mare. Pentru a se evita asemenea accidente, este necesar să se ia următoarele măsuri:

Cramele să fie prevăzute cu guri de ventilaţie, deasupra pardoselii, astfel ca dioxidul de carbon degajat să fie eliminat în afară.

În pivniţele de fermentare se vor monta obligatoriu exhaustoare, ce au rolul de a se aspira şi evacua dioxidul de carbon degajat, care va fi înlocuit cu aer curat.

Gurile de canalizare vor fi lăsate deschise în timpul fermentării, pentru ca dioxidul de carbon să se elimine prin scurgere, sub propria lui greutate.

În locurile unde are loc fermentarea, se va menţine în permanenţă o lumânare aprinsă, care să indice prezenţa sau lipsa dioxidului de carbon (în prezenţa dioxidului de carbon, lumânarea se stinge).

Este interzisă intrarea în sala de fermentare, în caz că se află la subsol, înainte de a se verifica, cu lumânarea aprinsă, prezenţa dioxidului de carbon.

Rolele motoarelor, curelele de transmisie de la prese, scurgători etc., vor fi prevăzute cu apărători de sârmă.

În sălile în care funcţionează motoare sau angrenaje mobile, personalul va purta salopete şi nu halate.

Nu este îngăduit să se umple sulfitometrele sau să se presare soluţiile de dioxid de sulf, în încăperi închise, ci numai afară, pentru a se evita pericolele de asfixiere.

Manevrarea buteliilor cu dioxid de sulf se face cu mănuşi de cauciuc.

În cazul afumării pivniţelor cu sulf, vasul în care se arde sulf trebuie să fie aşezate la depărtare de vase sau alte obiecte de lemn, pentru a se evita izbucnirea unui incendiu. Afumarea pivniţelor se face de preferinţă vinerea sau sâmbăta, la încetarea lucrului.

După afumare, personalul de exploatare nu are voie să pătrundă în pivniţă decât după ce s-a verificat, de către personalul însărcinat cu protecţia muncii, absenţa dioxidului de sulf.

Personalul care ia parte la vinificare va fi echipat, în mod obligatoriu, cu salopete sau halate, cu cizme de cauciuc, ochelari de protecţie şi mănuşi de cauciuc.

Sub locurile unde se află întrerupătoarele de curent electric se vor aşeza podeste din cauciuc sau alt material izolant.

În pivniţele în care *se depozitează* vinurile spumoase naturale, acestea vor fi prevăzute cu exhaustoare puternice, care să elimine întreaga cantitate de dioxid de carbon degajată, evitând astfel accidentele de muncă.

La depozitarea vinului în vase de stejar, se vor lua măsuri ca acestea să fie bine fixate pe podvale pentru a nu se rostogoli.

În cisternele şi în recipientele în care a fost depozitat vin, nu se va intra decât după spălarea lor cu apă, îndepărtarea alcoolului şi a urmelor de dioxid de sulf.

Când se transportă vin în vase de stejar, se vor lua măsuri ca acestea să fie bine fixate pe mijlocul de transport; nu este voie ca personalul de îngrijire şi exploatare să călătorească pe platforma pe care se găsesc vase pline.

La descărcare, se vor ancora vasele cu frânghii şi se vor lăsa să alunece încet pe scara descărcătoare. Cel mai bun mijloc este descărcarea vaseler pe rampă îngropată, unde vasele se descarcă la nivelul solului.

Se vor folosi de asemenea descărcătoare înclinate, unde coborârea vasului se face prin fixarea lui cu nişte gheare puternice şi apoi coborârea lentă pe o şenilă care rulează încet.

În pivniţile unde se depozitează vinul, în cazul când acestea nu sunt prevăzute cu exhaustoare, se vor lăsa canalizările deschise pentru ca dioxidul de carbon să se scurgă prin canalizare.

La începerea lucrului se va verifica, cu lumânarea aprinsă, prezenţa dioxidului de carbon.

Sălile în care se face extracţia de plante pentru pelin şi vermut vor fi prevăzute cu dispozitive de ventilaţie.

În pivniţă, unde temperatura este scăzută, personalul de exploatare va purta în mod obligatoriu cizme, pufoaică şi căciulă.

În cazul tehnologiei oţetului, trebuie să se folosească vinuri ce nu au fost tratate cu diferite antiseptice care să oprească activitatea bacteriilor. De asemenea, talaşul să nu fie îmbâcsit cu reziduuri pentru a nu da gust neplăcut oţetului.

Personalul care ia parte la procesul tehnologic are aceleaşi obligaţii ca şi la procesul de vinificaţie.

15.3 Tehnologia fabricării berii

15.3.1 Consideraţii generale

Berea este o băutură nealcoolică (dezalcoolizată sau slab alcoolică cu 0-6% alcool), obţinută prin fermentarea mustului din malţ de orz (grâu sau alte cereale).

Cu 6000 ani î.e.n. s-a obţinut bere din orz, de către sumerieni şi babilonieni, şi cu 2400 ani î.e.n. în Egipt, când orzul a fost supus germinării. În Europa se fabrica bere în oraşe şi mănăstiri (Gambrinus ar fi autorul ei prin secolul 13), ea fiind adusă din părţile *Orientului Apropiat*, dar a căpătat o mare importanţă după începutul secolului 17, când s-a adăugat mustului hamei. Acesta îmbunătăţeşte aroma şi contribuie la conservare. În 1860, L. Pasteur stabileşte rolul microorganismelor în prosesul de fermentare, iar botanistul danez H.Hansen, utilizează amestec de culturi de drojdii şi bacterii. Astăzi, berea se fabrică în între prinderi mari, dar şi în întreprinderi familiale (Bavaria) şi mănăstiri, fiecare folosind reţete proprii de preparare.

Berea se clasifică în funcţie de:

1. Conţinutul de alcool pe care-l conţine: bere fără alcool, 0% alcool, slab alcoolică, cu 0,5–1,5% alcool, obişnuită, comună sau normală, cu 2–3% alcool, tare şi dietetică, peste 4,5-5% alcool şi Porter cu 6% alcool.

2. Concentraţia şi compoziţia malţului care se adaugă: bere blondă, cu 3,5%–4,2% alcool, brună, cu 3,3–4% alcool, caramel, cu 0,8–1,8% alcool.

3. Gradul de fermentaţie primară G_f , a mustului: bere nutritivă cu G_f = = 15–35%, obişnuită cu G_f = 70–80 %, dietetică cu G_f = 90–110%.

15.3.2 Caracteristicile materiilor prime şi auxiliare

Materiile prime utilizate la fabricarea malţului şi a berii sunt ***orzul*** sau alte cereale nemalţificate, ***hameiul*** şi ***apa***.

Orzul se cultivă în zonele cu climă temperată. ***Compoziţia chimică*** a bobului de orz şi respectiv a malţului de orz este alcătuită din *apă* 12–20%, *substanţă uscată* 80–88%. *Substanţa uscată* conţine proteine brute 11%, grăsime 2%, extractive neazotate 66%, celuloză 5%, substanţe minerale 3%. Substanţele proteice 7–18% conţin prolamine 35–45%, glutamine 35–45%, globuline 10–20%, albumine 3–4%.

Substanţele minerale conţin cationi ai unor elemente (potasiu K^{+}, natriu Na^{+}, magneziu Mg^{2+}, calciu Ca^{2+}, fier (III) Fe^{3+}, zinc Zn^{2+}, mangan (II) Mn^{2+}, cupru (I) Cu^{1+}) şi anioni: fosfaţi $[(PO_4)_3]^{3-}$, silicaţi $[SiO_3]^{3-}$, sulfaţi $[SO_4]^{2-}$, cloruri Cl^{1-}.

Polifenolii, 0,1–0,3%, sunt hidrolizabili, cum ar fi galotaninurile sau condensabili ca flavonele, substanţele amare, de tipul lipidelor. Pentru fabricarea malţului se utilizează orz cu un conţinut ridicat în amidon 66% şi scăzut în proteine 7%, fie orz cu bobul mare, fie orz cu bobul mic, dar cu coaja subţire. Ca înlocuitori ai orzului pentru malţ se utilizează porumbul de orez, orez decorticat, orzul nemalţificat (bere spumantă) sau zahărul.

Hameiul conferă berii gustul amar şi specific (conul hameiului). Este o plantă erbacee perenă, cățărătoare, ale cărei rădăcini iernează în pământ. Se utilizează: soiuri timpurii (120–130 zile), semitimpurii (130–140 zile), semitârzii (140–150 zile) şi târzii (cu peste 150 zile de creştere şi formare de vegetaţie a conului). Hameiul conţine apă 11%, substanţe amare 18%, uleiuri eterice 1%, polifenoli 3%, zaharuri 5%, substanţe azotoase 15%, celuloză 15%, substanţe minerale 8% şi alte substanţe 11%.

Apa care se utilizează este, fie de suprafaţă, fie de adâncime (filtrată şi tratată, demineralizată, deoarece de compoziţia ei depinde calitatea berii obţinute). Se consumă o cantitate deosebit de mare la 100 hl bere. Pentru fabricarea malţului 10–20 hl, pentru obţinerea mustului 2–2,5 hl, pentru răcirea mustului 2–3 hl, pentru fermentarea primară şi secundară 2–3 hl şi pentru spălarea sticlelor, a butoaielor, a instalaţiilor frigorifice şi a cazanelor de abur, 10–23 hl apă.

Ionii din apă, în special bicarbonaţii, sunt implicaţi în reacţii cu substanţele solubile ale malţului la obţinerea " plămezilor":

$$3\ Ca^{2+} + 2\ (HPO_4)^{2-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H^{+} \qquad (15.15)$$

$$HCO^{3+} + H^{+} \rightarrow H_2O + CO_2 \qquad (15.16)$$

$$Ca(HCO_3)_2 + KH_2PO_4 \rightarrow CaHPO_4 + K_2HPO_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad (15.17)$$

$$2\ NaHCO_3 + 2\ KH_2PO_4 \rightarrow K_2HPO_4 + NaHPO_4 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 \qquad (15.18)$$

Aceste reacţii, fie cresc pH-ul, reacţia (15.15), fie diminuează pH-ul, reacţiile (15.17) şi (15.18).

De asemenea, ionii din apă pot influenţa activitatea enzimelor malţului sau a unor componente utile ale hameiului, determinând modificarea gustului sau a culorii. Astfel, ionul sulfat conferă gustul "uscat" şi mai amar, ionul clorură gustul "dulceag" şi accentuează "plinătatea" berii, silicat, azotat, fier (II), mangan (II), influenţează negativ activitatea berii, atât gustul cât şi culoarea.

Materiile auxiliare, în general, sunt diverse, în funcţie de scopul utilizat:

a. *Izolante*: masele bituminoase (bitum parafinos, parafină, ceară de albină, cerarină, colofoniu, ulei de parafină), masele plastice (răşini epoxidice), emailurile (aplicate pe tancurile de oţel).

b. *Filtrante*: mase filtrante (azbest, filtru), kieselgurul (pământ de diatomee obţinut prin calcinarea la 800–900°C a unor depozite de diatomee, măcinate şi sortate pe diferite dimensiuni); perlitele (obţinute prin măcinarea şi sortarea unor roci vulcanice), plăci filtrante, cartoane filtrante (fibre celulozice şi de azbest).

c. *Ambalare* şi *transport*: sticle şi butoaie de bere, capsule, dopuri, casete sau nevete din lemn sau material plastic, etichete.

d. *Agenţii de spălare* şi *dezinfecţie*: soda caustică (soluţie 3%), soda calcinată (Na_2CO_3, 3–10%), CaO lapte de var (soluţie 1%), $CaOCl_2$ (0,3–0,4%); elmocidul alcalin (NaOH + NaCl, 1–2%, pentru vasele de lemn), antiforminul (NaOCl+NaOH, 1-2%), elmocidul acid (HNO_3 + NaCl, 1–2% pentru linuri şi tancuri), montaninul (H_2SiF_6 + NH_4F + HF, 1–2%) şi HNO_3, 2–3%, pentru instalaţie de aluminiu, H_2SO_3, $KHSO_4$ soluţie 10%, formaldehidă CH_2O, 0,5% pentru furtunurile de cauciuc.

De asemenea, sunt folosite ca **utilităţi**: aerul comprimat, aburul, apa tehnologică, energia electrică şi termică.

15.3.3 Tehnologia preparării berii

În procesul tehnologic de obţinere a berii operaţiile sunt grupate în *fabricarea malţului* din orz sau malţificarea orzului, *obţinerea* mustului de bere sau fierberea mustului şi *fermentarea* mustului de bere cu ajutorul drojdiei, inclusiv condiţionarea berii rezultate.

Pentru *fabricarea malţului* se urmăresc etapele operaţiilor tehnologice prezentate în figura 15.18.

Astfel, conform schemei din figura 15.18, orzul brut se *precurăţă* de impurităţi (pământ, nisip, praf, paie, pleavă, seminţe de buruieni, neghină, măzăriche, mei, boabe sparte etc.), se *sortează* prin site, se *usucă* artificial cu aer cald, se *depozitează* în magazii sau silozuri de diferite forme.

Înmuierea orzului duce la creşterea umidităţii de la 12–14% la 42–46%, se desfăşoară timp de 2–3 zile, la temperaturi de 12–14°C. Are loc o acumulare de enzime prin modificări fizice şi chimice ale bobului de orz. Se face şi alimentare cu oxigen pentru asigurarea corespunzătoare a procesului de respiraţie:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ H_2O + 6\ CO_2 \qquad (15.19)$$

Înmuierea are loc în linuri clasice, când se face şi recirculare - reînmuiere,

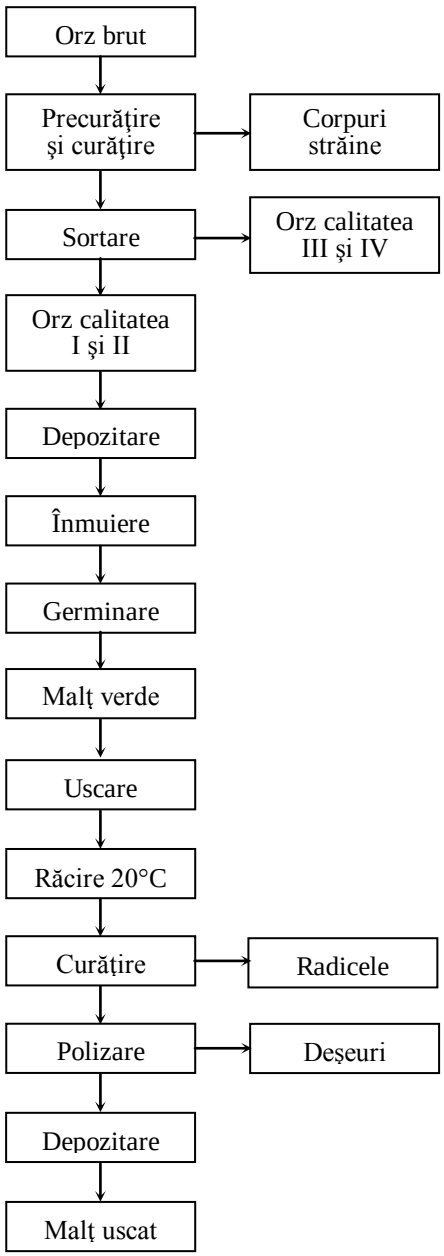


Fig. 15.18 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a malţului din orz

prin *procedeul umed-uscat*, perioadele de înmuiere alternând cu cele de germinare, până când la controlul de laborator rezultă că înmuierea este terminată.

În timpul înmuierii se realizează şi spălarea orzului, care este cu atât mai eficientă, cu cât apa conţine o cantitate mai mare de hidrocarbonaţi.

Germinarea orzului se desfăşoară la temperatura de 15–18°C, timp de 7–9 zile, printr-un proces fiziologic prin care embrionul utilizează substanţele nutritive din endosperm, pentru sinteza de substanţe care alcătuiesc noua plantă adică, *malţul verde*, un malţ cu activitate enzimatică ridicată. Se urmăreşte asigurarea condiţiilor necesare dizolvării substanţelor de rezervă, substanţe organice cu molecule mari cu ajutorul enzimelor (apoenzime, coenzime) eliberate şi formate în cursul procesului.

Energia necesară procesului de germinare, care începe deja de la înmuiere, este acoperită de procesul de respiraţie, ecuaţia (15.19).

Cînd oxigenul nu este suficient, se formează acizi organici care determină aspect de "sticlozitate" proteică (formare de acid oxalic $H_2C_2O_4$) sau "guminoidică" [formarea acidului citric $H_4C_3(OH)(COOH)_3$] a malţului, conform reacţiilor:

$$C_6H_{12}O_6 + ½\ O_2 \rightarrow 3\ H_2C_2O_4 + 3\ H_2O \qquad (15.20)$$

$$C_6H_{12}O_6 + ½\ O_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_2{-}COOH \\ | \\ HO{-}C{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{array} + 2\ H_2O \qquad (15.21)$$

Dacă oxigenul este absent, are loc fermentarea şi obţinerea alcoolului etilic, conform ecuaţiei (15.6) şi deci este împiedicată formarea enzimelor la germinare.

Enzimele care se formează şi acţionează la germinare sunt hemicelulazele (endo-, exo şi beta-gluconaze), amilazele (alfa şi beta amilaza), proteazele (endo- şi exopeptidaze), fosfatazele. Sub influenţa acestor enzime proteinele se descompun la aminoacizi.

Germinarea duce la dezvoltarea radicelelor şi a colţului, solubilizarea crescândă a endospermului, încălzirea grămezii din cauza dioxidului de carbon, a apei şi energiei degajate.

Germinarea se poate desfăşura şi *pe arie* după procedeul mai vechi 200-250 zile, dar să se menţină totuşi o temperatură de 13–15°C, chiar şi în anotimpul mai rece, dacă stratul este de 10–20 cm.

O altă metodă de germinare este cea *pneumatică* în strat 0,5–1 m cu folosirea de aer condiţionat umezit, care se desfăşoară în camere de umezire utilizând procedee continue, semicontinue sau discontinue. Procedeul este avantajos deoarece are loc o prelungire a campaniei de malţificare, până la 300–330 zile pe an faţă de arie, micşorarea suprafeţelor de germinare de 4–7 ori datorită stratului gros

de malţ, 0,5–1 m, mecanizarea operaţiilor, adaptarea parametrilor de germinare la calitatea materiei prime.

Uscarea, urmăreşte scăderea umidităţii ridicate a malţului verde în vederea asigurării conservabilităţii, oprirea sau dirijarea transformărilor biochimice şi chimice, îndepărtarea mirosului şi gustului "de verde" şi formarea unei arome şi culori caracteristice tipului de malţ brun şi blond.

Uscarea cuprinde faza de uscare la viteză constantă, "veştejire", la temperatura de 45–55°C până la 19–20% umiditate, la viteză descrescândă, la temperatura de 80–85°C şi 3–4% umiditate pentru malţul blond, şi respectiv la temperatura de 100–105°C şi 1–3% umiditate pentru cel brun. În această etapă au loc transformări determinate de faza fiziologică (creşterea în continuare a embrionului, umiditate este 20%), de faza enzimatică (încetează dezvoltarea embrionului, umiditatea este 10%), faza chimică (70–80°C prin diferite reacţii chimice), de faza fizică (modificarea umidităţii, volumului masei şi culorii malţului). De asemenea, se formează substanţele de aromă sau culoare: glicocolul, alanina, valina (culoarea brună, aromă plăcută), leucina, melanoidele (favorizează spuma, aspectul şi stabilitatea coloidală a berii).

La fabricarea *berilor de grâu* se foloseşte malţ de grâu, caramel, malţul de culoare (torefiat cu 1–4% "brasaj"), meladoinic, opărit, acid (3–5% "brasaj"), "ascuţit" (10–15% "brasaj"). Malţul de grâu se amestecă cu malţ din orz în raport 1:1 până la 3:1

Răcirea malţului se face la temperatura de 20°C, timp de 4–5 săptămâni, pentru a evita inactivitatea în continuare a enzimelor, şi închiderea la culoare, care înrăutăţeşte gustul şi culoarea berii obţinute. Această perioadă se mai numeşte şi "maturarea" malţului.

Curăţirea de "radicele" (degerminarea). O parte din radicele, 3% se îndepărtează datorită transportoarelor elicoidale de malţ uscat, restul cu ajutorul maşinii de curăţat radicele. Radicele şi pleava formează " colţii de malţ" sau malţ de categoria a doua II.

Polizarea sau lustruirea, urmează după curăţirea malţului, cu maşina de polizat, prevăzută cu spaţiu cu perete ondulat şi tambur sau perie rotativă.

Depozitarea are loc în depozit în vederea "maturării" malţului, timp de patru săptămâni.

Malţul obţinut are un aspect exterior frumos, uniformitate, culoare, puritate, miros şi gust plăcut, precum şi rezistenţă la "spargerea" între dinţi.

Operaţiile care urmează în continuare pentru prepararea berii, măcinarea malţului, plămădirea, zaharificarea, filtrarea de plămadă şi obţinerea mustului de bere, fierberea mustului cu hamei şi separarea acestuia de borhotul de hamei constituie procesul global denumit "*brasajul*" berii. O schemă a operaţiilor tehnologice de fabricare a berii este prezentată în figura 15.19.

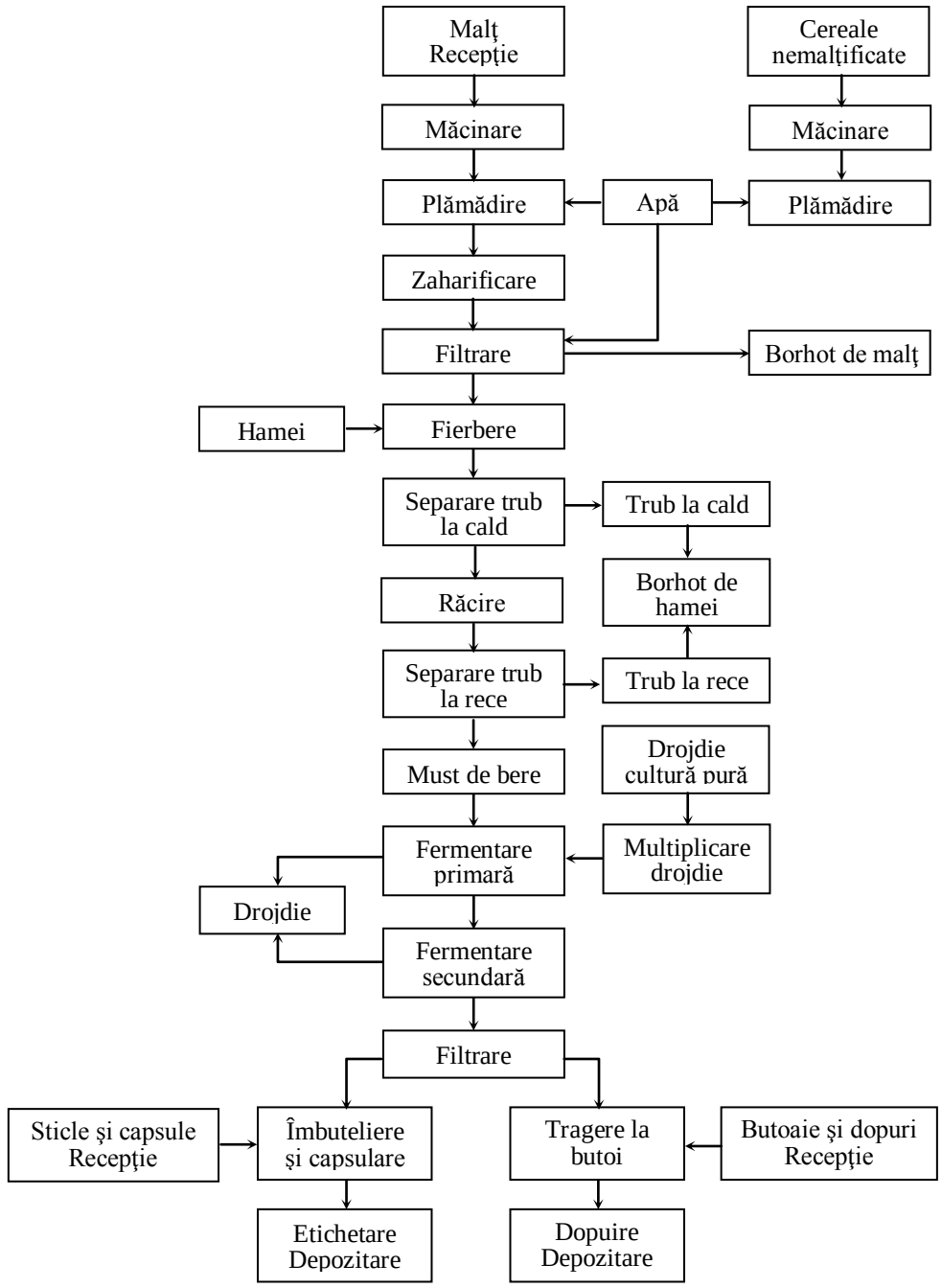


Fig.15.19 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a berii din malţ

Urmărind schema operaţiilor din figura 15.19. se constată că pentru *obţinerea mustului* de bere cu adaos de cereale nemalţificate, apă şi hamei sunt respectate următoarele etape:

1. Măcinarea malţului şi a cerealelor nemalţificate, în mori cu valţ (măcinare umedă sau uscată).

2. Plămădirea pentru obţinerea soluţiei de extract cu apă, plămădire şi zaharificare, în forme rotunde sau paralele cu încălzirea la 70°C.

3. Filtrarea mustului primitiv (cu cazane de filtrare, filtre cu colectarea mustului şi borhotului).

4. Fierberea mustului cu hamei (timp de 2h, când are loc coagularea substanţelor proteice), şi concentrarea mustului prin evaporare.

5. Răcirea şi limpezirea mustului fiert la 6–7°C, pentru fermentaţia inferioară şi 12–18°C pentru fermentaţia superioară.

Operaţie de evaporare şi de răcire se efectuează în răcitoare închise (cu plăci) şi se numeşte operaţie de formare a "trubului" la cald sau la rece. Limpezirea se face în cazane cilindrice de sedimentare sau centrifugal.

Procedeele închise de limpezire şi răcire a mustului împiedică în cea mai mare parte contactul mustului cu aerul, evitându-se astfel fenomenele de oxidare care duc la închiderea culorii şi la transformări nedorite ale componentelor din must.

Câteva dintre aspectele economice ale procesului de obţinere a mustului se enumeră în continuare.

a.Cantitatea de apă x, în l, necesară la plămădire pentru 100 kg malţ:

$$x = E(100 - B) / B \qquad (15.22)$$

unde: E este extractul malţului în %; B - concentraţia mustului primitiv în ^{o}Bllg.

b. Randamentul η, în %, la fierberea mustului cu hamei:

$$\eta = (B * \gamma * 0{,}96 * V) / m \qquad (15.23)$$

unde: γ este masa specifică a mustului; m - cantitatea de malţ în kg; B - procentul de zahăr în ^{o}Bllg; V - volumul de bere fierbinte la cazan, în hl.

c. Gradul de fermentare primară G_f, în %, a mustului:

$$G_f = [(A - B) / A] 100 \qquad (15.24)$$

unde: A este concentraţia iniţială a mustului la însămânţare în ^{o}Bllg; B – concentraţia determinată după fermentare, în ^{o}Bllg.

Mustul de bere astfel obţinut se supune procesului de fermentare *principală* sau *primară* şi fermentare *secundară* sau *maturare.*

Pentru fermentarea mustului de bere se folosesc în majoritatea cazurilor drojdii de fermentaţie inferioară la temperatura de 5–15°C. Drojdiile sunt "floculante" (aglutinează spre sfârşitul fermentaţiei) şi pulverulente (rămân mai

mult timp în suspensie în bere, realizând un grad mai ridicat de fermentare). Cultura de drojdie se obţine la fel ca la spirt prin cultivare.

Sub influenţa drojdiei, zaharurile fermentescibile se descompun anaerob şi aerob în alcool etilic şi dioxid de carbon, reacţia (15.6).

Are loc o fermentare primară sau principală tumultoasă, la 5–7°C, timp de 8–10 zile, cu însămânţarea drojdiei. Fermentarea are loc în linuri şi tancuri de fermentaţie. Drojdia se depune pe fundul linului în faza de fermentaţie primară, se recoltează şi se refoloseşte ca drojdie lichidă, drojdie de bere uscată, drojdie de bere uscată "dezamărâtă". După fermentarea primară rezultă aşa zisa *bere tânără.* Se colectează de aici, şi CO_2, care se îmbuteliază.

Are loc în continuare fermentarea secundară sau maturare, lentă, sau depozitare la 3,5–5°C, timp de 7–8 zile, tot în tancuri. Se produce fermentarea parţială sau chiar totală a restului de extract fermentescibil, saturarea berii în CO_2, şi limpezirea naturală a berii prin sedimentarea drojdiei şi a altor substanţe care alcătuiesc tulbureala, "maturarea" propriu-zisă, finisarea şi înnobilarea gustului şi aromei berii.

Fermentarea berii fiind un procedeu lung se folosesc şi procedee accelerate de fermentare şi maturare a berii.

După fermentare urmează operaţia de *filtrare* a berii, care se realizează prin site, urmate de adsobţia impurităţilor pe masă filtrantă (Kieselgur, cartoane filtrante), *cupajare, subrăcire, liniştire* sau sedimentare, *îmbuteliere* în butoaie la 0,44 atmosfere, sau în sticle la 0,5 atmosfere, care se capsulează şi se etichetează.

Fluxul tehnologic al tuturor operaţiilor necesare în procesul obţinerii berii este reprezentat schematic în figura 15.20, pentru sistemul clasic cu filtru de plămadă.

Astfel, orzul brut este trecut în vase corespunzătoare, la înmuiere 1, germinare 2, uscare şi maturare 3. Este separat de resturi într-un ciclon 4, polizat şi măcinat la moara de malţ 5 şi prin intermediul unui buncăr de alimentare este trecut în cazanele de plămădire 6 şi zaharificare 7. Plămădirea se efectuează cu apă demineralizată. Cantitatea suplimentară de malţ se depozitează în sacii 8.

Cerealele nemalţificate sunt trecute la desprăfuire într-un ciclon, cântărite şi măcinate la moara de cereale nemalţificate 9. Măcinişul obţinut este trecut prin sitele plane 10, pentru separarea cojilor, apoi cântărite şi trecute la cazanul de plămădire a cerealelor nemalţificate 11, de unde prin intermediul unei pompe, plămada obţinută este trecută în cazanele de plămădire 6 şi zaharificare 7.

Plămada zaharificată este trecută cu ajutorul unei pompe, la filtrul de plămadă 12, în vederea obţinerii mustului. Primul must şi apele de spălare sunt trecute în cazanul de fierbere cu hamei 13, iar borbotul de malţ este transportat la silozul de borhot de malţ. Hameiul după măcinare umedă cu moara pentru hamei 14, şi cântărire cu cântar 15, este trecut în cazanul de fierbere 13, a mustului cu hamei.

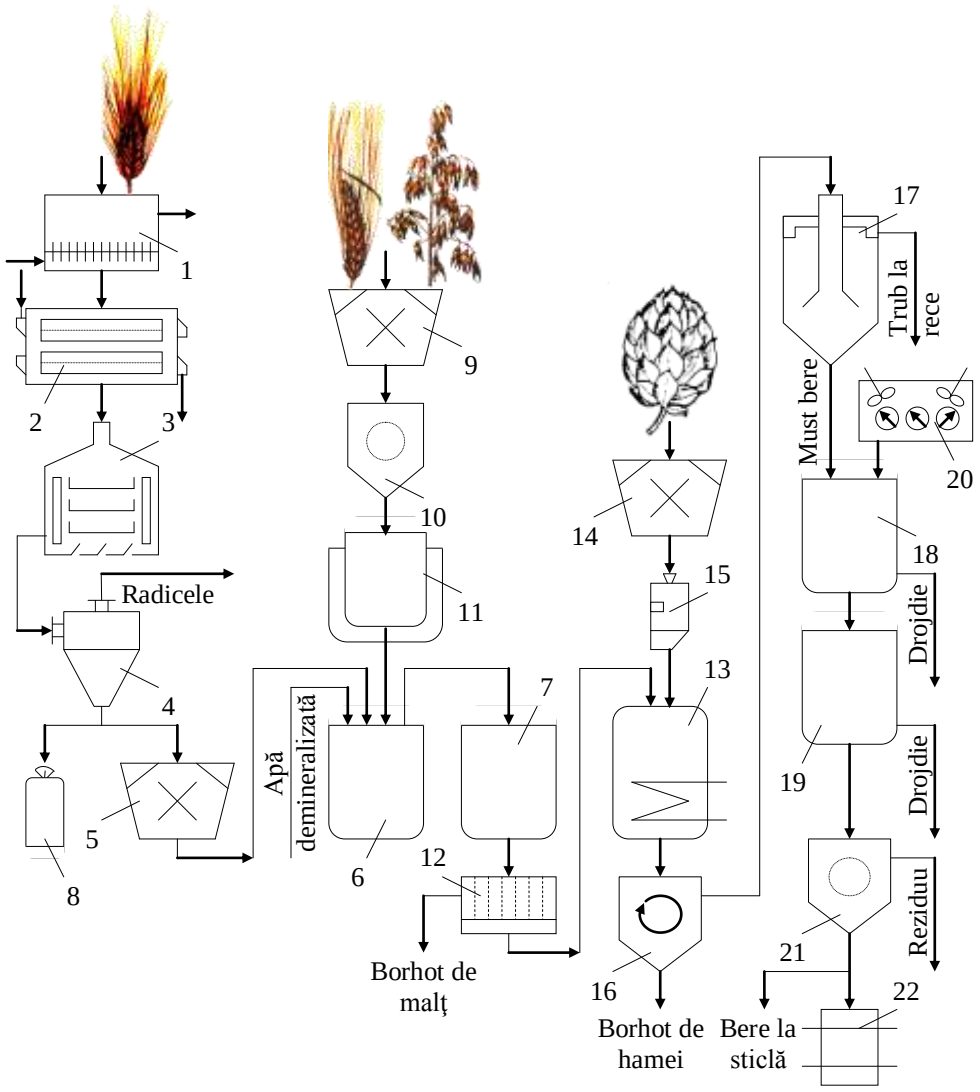


Fig.15.20 Schema tehnologică a preparării berii cu hamei în sistemul clasic

Mustul fiert cu hamei este trecut la separatorul de conuri de hamei, cu o pompă centrifugă 16, de unde mustul este trimis la vasul de răcire şi limpezire 17. Borhotul de hamei este trimis la silozul de bohot de hamei.

După limpezire, mustul se trimite în vasul de fermentare primară 18, cu drojdia de cultură pură, preparată şi multiplicată în laborator şi în instalaţie de culturi pure 20. Din instalaţie de fermentare primară, mustul se trimite la

fermentare secundară 19, iar drojdia care se obţine se usucă şi se foloseşte în procesul de fabricare a pâinii. Din instalaţia de fermentare secundară, berea se filtrează prin filtre speciale 21 şi se îmbuteliază, fie la butoi 22, fie la sticle cu sau fără pasteurizare. Pe etichete se scrie denumirea berii, fabrica, conţinutul, tăria alcoolică (în grade sau procente volumetrice), extractul mustului primitiv în %, temperatura şi durata de păstrare.

Pe tot parcursul procesului tehnologic sunt verificaţi principalii indici fizico-chimice ai berii, cu implicaţii în special asupra însuşirilor organoleptice, şi stabilităţii berii: concentraţia alcoolică a berii, pH-ul 4,3–4,6, dioxidul de carbon 0,4%, vâscozitate 1,6–1,8 cP, produsele de aromă, în special esteri 20–70 mg/l, vitaminele etc.

15.3.4 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În procesul tehnologic de fabricare a berii trebuie respectate normele de protecţia muncii în fiecare loc de muncă pentru prevenirea accidentelor de muncă, atât la manipularea materiilor prime, cât şi auxiliare.

În procesul de fermentare trebuie să se acordare atenţie măsurilor de eliminare a dioxidului de carbon din sala de fermentare, pentru a nu deveni sufocant.

Nu este permis fumatul, folosirea focurilor deschise. Motoarele electrice care acţionează pompele se montează în exteriorul încăperii.

Platformele şi scările ca în orice altă încăpere de producţie, trebuie să fie prevăzute cu balustradă.

Personalul muncitor trebuie să fie bine instruit, să folosească echipament de protecţie corespunzător, să efectueze igiena la fiecare loc de muncă.

16. PRELUCRAREA GRĂSIMILOR. HIDROGENAREA ULEIURILOR

16.1 Grăsimi animale. Consideraţii generale

În alimentaţia omului sunt utilizate şi grăsimi comestibile, animale şi vegetale, în stare solidă (untura, untul, margarina) sau lichidă (uleiul).

Sursa principală a **grăsimilor comestibile animale** sunt porcinele (suine) şi, într-o măsură mai redusă, bovinele (seu).

Ponderea grăsimii recuperabile faţă de greutatea vie variază în funcţie de specie, stare de îngrăşare şi categorie de vârstă, după cum se poate constata din tabelul 16.1.

Tabelul 16.1 *Ponderea grăsimilor recuperabile din greutatea vie a animalelor*

Felul grăsimii	Calitatea animalului	[%] faţă de greutatea vie
Seu (de pe rinichi şi mezenten)	Bovine adulte calitatea I	5,2
	Bovine adulte calitatea a II-a	3,3
	Bovine adulte calitatea a III-a	1,7
	Mânzaţi calitatea I	3,0
	Mânzaţi calitatea a II-a	2,2
	Mânzaţi calitatea a III-a	1,2
	Ovine calitatea I	2,8
	Ovine calitatea a II-a	1,2
	Batali calitatea I	3,0
	Batali calitatea a II-a	1,4
Bizare (de pe mezenten şi epiploză)	Porcine calitatea I	1.8
	Porcine calitatea a II-a	1,3
Osânză (grăsime retroperitonală	Porci de carne	4.0
Slănină (grăsime de acoperire)	Porci de carne	17.0
Resturi de la fasonarea şi răzuirea pieilor	Porcine, ovine, bovine	0,8

16.2 Prelucrarea grăsimilor animale

Prelucrarea şi utilizarea grăsimilor comestibile se poate face şi ca atare sau prin adaos la unele produse de carne. Forma cea mai utilizată este conservarea şi valorificarea prin *topire*. Instalaţiile de topire funcţionează în flux continuu sau discontinuu. Operaţia cea mai importantă o reprezintă topirea, care prin acţiune termică, duce la ruperea pereţilor celulari şi eliberarea grăsimilor. Pentru topire se utilizează *metoda uscată*, care constă în topirea grăsimii în cazane şi evaporarea umidităţii din produs, sau metoda *umedă*, în care topirea se face şi cu adaos de apă sau vapori de apă, timp de 2 ore, la 75–100°C. Indiferent de metodă, procesul tehnologic general de topire a grăsimilor este acelaşi. O schemă sugestivă în acest sens este prezentată în figura 16.1.

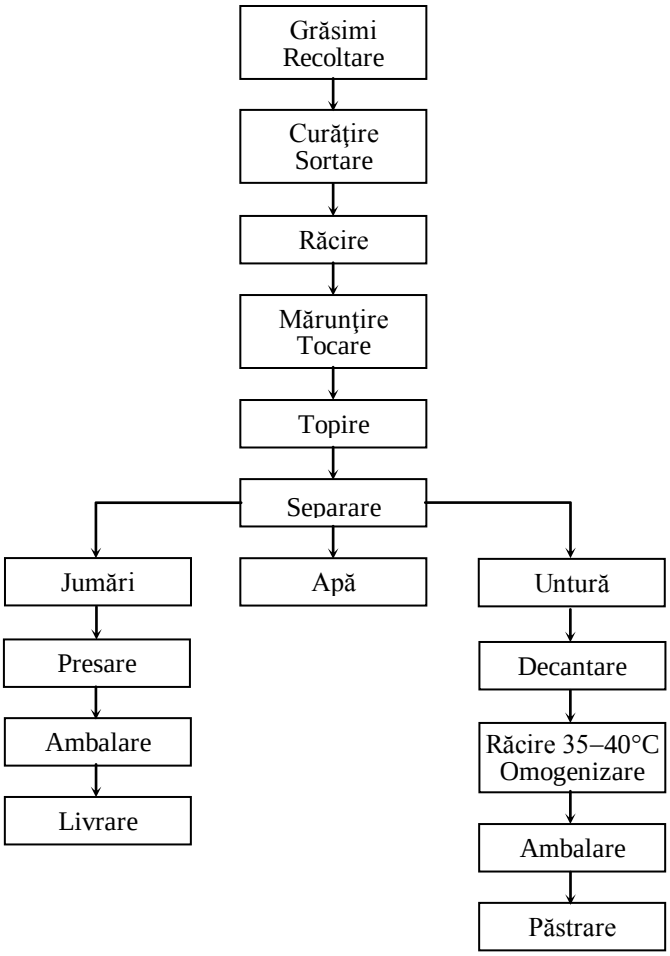


Fig.16.1 Schema operaţiilor tehnologice de topire a grăsimilor

Aşa după cum se poate observa din schema din figura 16.1, după curăţire şi sortare se efectuează în prealabil o răcire a grăsimii, la 2–3^{o}C, de obicei răcire uscată, în camere frigorifice, dar şi umedă, timp de 30 minute în curent de apă, la 3–4°C, pentru îndepărtarea microorganismelor. Prelucrarea în continuare se poate efectua la rece sau la cald. *Jumările* care se obţin după topire constituie circa 6–10% din grăsime, se vor presa până la micşorarea volumului la 5%, se vor ambala după care se vor livra.

Untura, produsul principal, se lasă în vase pentru îndepărtarea eventualelor resturi de jumări după care se decantează, la 60°C, se filtrează, se dezodorizează, se răceşte la temperatura de 35–40°C, se omogenizează prin malaxare, după care se ambalează. Pentru perioade scurte de timp, păstrarea se face la 0°C, iar pe timp îndelungat, la –18°C.

De menţionat că, prin topirea uscată, umiditatea se elimină direct în atmosferă sau prin vacuum, după cum aparatele utilizate sunt deschise sau închise. Randamentul la topire este diferit în funcţie de materia primă utilizată şi de sistemul folosit, topirea în recipiente închise realizând indici de recuperare tehnică a grăsimilor cu 5–9 % mai ridicaţi, comparativ cu cele deschise, după cum se constată din datele tabelului 16.2.

Tabelul 16.2 *Randamentul de topire a grăsimilor* (*norme departamentale*)

Felul grăsimii	[%] faţă de materia primă	
	În cazane deschise	În cazane închise
Seu	60	83
Osânză	86	93
Slănină de pe spinare	81	86
Slănină de pe burtă	76	79
Bizare	64	75

Ambalarea unturii se face după scop şi cerinţe, în lădiţe, pachete sau pungi de plastic, cu capacităţi diferite, conform standardului şi înţelegerii dintre parteneri. În funcţie de însuşirile fizico-chimice şi organoleptice, untura de porc se valorifică în trei calităţi: *superioară* (culoare albă imaculată, fără impurităţi, 0,2% apă, slab miros şi gust de prăjit), calitatea *întâi* (culoare albă-gălbuie, fără impurităţi, slab miros şi gust de prăjit, 0,3% apă) calitatea *a doua* (culoare gălbuie, miros şi gust de prăjit, 0,5% apă). Temperatura de topire este cuprinsă între 36–48°C, indicele de iod 43–70, iar indicele de saponificare 190–200.

16.3 Grăsimi vegetale. Consideraţii generale

Uleiurile vegetale se obţin din seminţele plantelor oleaginoase, mai mult sau mai puţin bogate în ulei, aşa după cum se poate observa din tabelul 16.3.

Tabelul 16.3 *Conţinutul în ulei şi umiditate a seminţelor de plante oleaginoase*

Seminţe	Conţinut în ulei, [%]	Umiditatea seminţelor la 22–25°C, [%]
Ricin	55,5	7,7
Măsline	40,2	10,2
Floarea-soarelui	39,3	8,7
In	38,5	10,0
Camelină	36,0	10,5
Bumbac	21,5	12,0
Soia	18,0	15,5

16.4 Tehnologia preparării uleiurilor

În *alimentaţia omului* se foloseşte **uleiul** din *floarea-soarelui şi măsline* şi mai puţin uleiuri din *soia*. Soiurile de ulei obţinute din celelalte plante au utilizări tehnice.

Materia primă de bază o constituie seminţele de floarea-soarelui, măsline şi soia.

Materiile auxiliare din industria uleiurilor sunt utilizate pentru:

a. *Extracţie*, dizolvanţi, cum ar fi: hidrocarburi alifatice (benzină), alcooli (etilic, izopropilic), hidrocarburi clorurate (dicloretanul CH_2Cl_2, tetraclorura de carbon CCl_4), disulfura de carbon (CS_2), acetona ($CH_3–CO–CH_3$).

b. *Hidrogenare,* hidrogenul.

c. A*mbalare şi transport*: hârtia pergaminată, foliile de aluminiu, celofanul, butoaie, cutii, capace, lăzi sau navete din lemn sau material plastic.

d. *Agenţi de spălare şi dezinfecţie*: sodă caustică (soluţie 3%), sodă calcinată (soluţie 3–10%), lapte de var (soluţie 1%), clorură de var (soluţie 0,3–0,4%), formaldehidă (soluţie 0,5%) pentru furtunurile de cauciuc, detergenţi.

Ca **utilităţi** sunt utilizate: energia termică, electrică, aburul, aerul comprimat.

Pentru obţinerea uleiului din floarea-soarelui sunt necesare mai multe operaţii tehnologice şi anume: pregătirea seminţelor în vederea măcinării, măcinarea, prăjirea seminţelor, antepresarea (presarea preliminară), extracţia, prelucrarea

"turtelor", recuperarea dizolvantului, prelucrarea *miscelei* (amestecul dintre ulei şi dizolvant) şi a uleiului de extracţie.

Uleiul este o grăsime, care conţine în compoziţia sa acizi monocarboxilici superiori. Grăsimile din plante sunt sintetizate din amidon, produsul de asimilaţie a dioxidului de carbon de către plante.

Acizii carboxilici din uleiuri se orientează cu partea hidrofilă din molecula uleiului spre partea hidrofilă a solventului, formând aşa-numitele "*miscele uleioase*", adică soluţia moleculară de grăsimi în dizolvanţi organici.

Schema operaţiilor tehnologice de preparare a uleiului din seminţe de floarea soarelui este prezentată în figura 16.2 şi o schemă tehnologică sugestivă în figura 16.3.

Floarea-soarelui, din depozit după "batere" este trecută la uscare şi separare de impurităţi, peste un electromagnet, (separarea impurităţilor metalice), apoi printr-un separator-aspirator 1, unde se desăvârşeşte separarea impurităţilor. După aceea miezul sau seminţele trec printr-o moară cu valţuri 2 (cu doi sau cinci cilindri), apoi "paietele" obţinute sunt trecute în prăjitoare 3, simbolizate în figură printr-un cuptor rotativ. Prăjirea măcinăturii se desăvârşeşte în două etape, umectare şi aburire cu abur, în prima etapă în reactorul răcitor-evaporator 4, uscare şi încălzire, în a doua etapă în amestecătorul 5, când are loc desfacerea particulelor de măcinătură prăjită, după care sunt utilizate tobe de decojire şi 5-6 separatoare de coji. După prima etapă, "paietele" capătă o structură dură, "foşnesc" şi sunt trimise cu un transportor de alimentare, cu "raclete", sau elicoidal în amestecătorul 5, pentru treapta a doua de umectare, cu "miscelă" adusă cu o pompă 6, din extractorul propriu-zis 7 (filtru plan). Din amestecătorul 5 "paietele" sunt trimise în extractorul 7. Pe la partea superioară a extractorului 7, din rezervorul cu dizolvant proaspăt 13, este introdus dizolvantul, pulverizat prin injectare, după preîncălzire în preîncălzitorul 14. Din "paietele" umectate pe sita filtrantă a extractorului 7, cu ajutorul vidului format de o pompă de vid 8, se obţine "miscela" brută (care este absorbită într-un colector, aflat în interiorul extractorului 7 şi care pentru simplificarea schemei nu s-a desenat colectorul). De la pompa de vid 8, "miscela" finită, este trecută la filtrare pe un filtru şi apoi în coloana de distilare primară 9, (sau evaporator pelicular), care funcţionează la presiune atmosferică. Din coloana de distilare 9, amestecul este trecut într-o coloană de distilare secundară, la vid, similară cu coloana de distilare primară (nu s-a prezentat în figură pentru simplificartea schemei tehnologice). Se obţine uleiul finit, care este trecut prin răcitorul 10 şi, cu o pompă 11, este pompat în rezervorul de producţie finită. Vaporii de dizolvant, colectaţi la vârful coloanelor de distilare atmosferică şi la vid sunt trecuţi la condensatorul 12, pentru separarea eventualelor urme de condens, după care sunt trecuţi în rezervorul de dizolvant proaspăt 13.

Tot de la pompa de vid 8 se obţine şi o "miscelă" slabă, care se va recircula

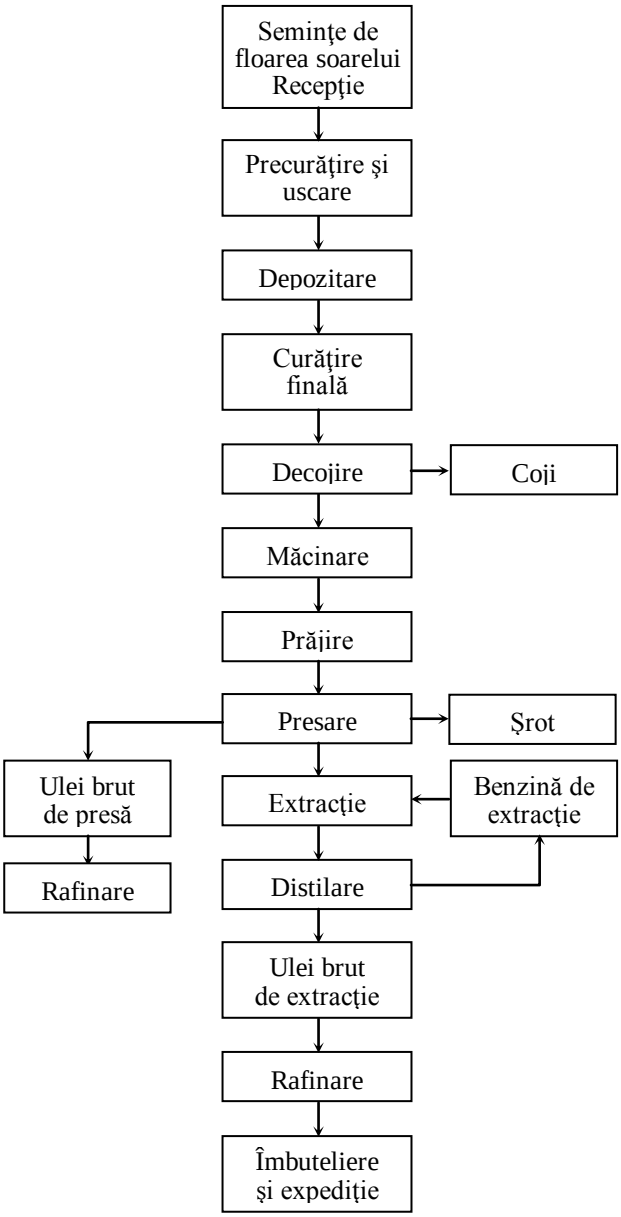


Fig.16.2 Schema operaţiilor tehnologice de preparare a uleiului din seminţe de floarea soarelui

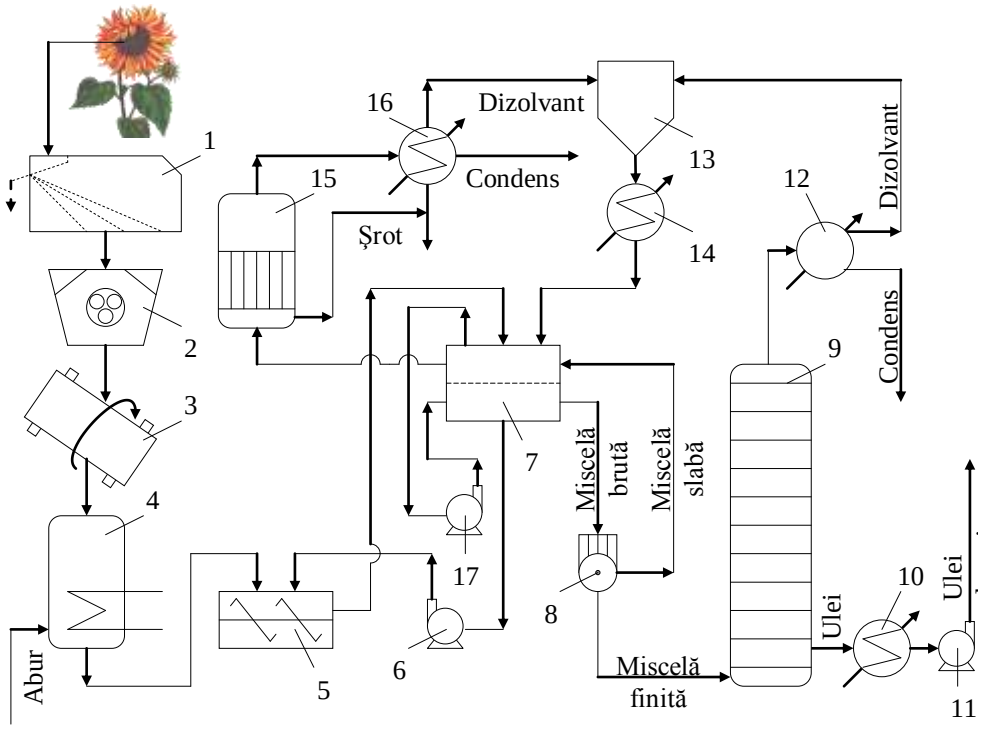


Fig.16.3 Schema tehnologică de preparare a uleiului din floarea soarelui

în contracurent în extractorul 7. Cu pompa 17, miscela slabă este recirculată continuu prin cealaltă parte laterală a extractorului 7, până la saturare.

Din extractorul 7, după extragerea uleiului, se obţine ”*şrotul”* ("turta"), care este adus cu ajutorul unui melc de descărcare şi a unui transportor cu raclete în evaporatorul 15. Şrotul, din evaporatorul 15, intră într-un melc de condiţionare, unde cu ajutorul unui pulverizator se amestecă cu apă până la umiditatea cerută. Vaporii de dizolvant şi apă, în amestec cu particule de şrot, colectaţi la partea superioară a evaporatorului 15, trec într-un condensator 16, unde se separă urmele de şrot umed, condensul, şi vaporii de dizolvant. Vaporii de dizolvant sunt recirculaţi la rezervorul de dizolvant proaspăt 13.

“Turtele” rezultate, fiind compuse din proteine şi hidraţi de carbon, reprezintă un foarte voloros nutreţ pentru animale.

Dacă pentru obţinerea uleiului se foloseşte procedeul prin presare, cojile de seminţe rămase de la presare, se numesc tot “şrot” ("turtă"). Acesta mai conţine 5–10% ulei, care se poate extrage în continuare cu dizolvanţi, dar uleiul obţinut este de calitate inferioară.

Extragerea cu dizolvanţi este un procedeu superior presării, prezentând şi un avantaj economic (randamentul în ulei este mai mare).

Pentru obţinerea unui *ulei* de calitate superioară, cum este cel de *măsline,* se face presarea la rece. În mod obişnuit, însă, înainte de a fi supuse presării, seminţele se încălzesc la o temperatură nu prea ridicată pentru a micşora umiditatea din sămânţă şi, în acelaşi timp pentru a mări fluiditatea uleiului.

16.5 Hidrogenarea grăsimilor

Margarina este o emulsie de grăsime vegetală sau animală, în lapte, şi se obţine din grăsimile animale şi vegetale, printr-un proces industrial de *hidrogenare.*

Hidrogenarea se realizează cu scopul reducerii nesaturării grăsimilor şi obţinerii unei creşteri a temperaturii de solidificare a grăsimilor şi respectiv pentru creşterea rezistenţei la degradarea oxidativă, prin râncezire, reacţia (10.4). Hidrogenarea are loc în faza lichidă, în prezenţa unui catalizator de nichel, platină sau paladiu fin divizat, la temperaturi de 150–200°C şi presiuni de 2–15 atm, pentru ulei, respectiv 200–250°C şi 4 atm pentru untură.

În figura 1.6. este prezentată schema tehnologică a procesului de hidrogenare a uleiului.

Conform schemei din figura 1.6, uleiul vegetal din rezervorul de măsură 1, este trecut în autoclava de hidrogenare 2, încălzită cu o spirală 9, cu vapori de apă saturaţi la circa 10 atm şi în final uscaţi în vid la 30–40 torr. După adăugarea catalizatorilor din rezervorul 3, se aduce în contracurent hidrogenul de puritate 99% prin orificiile amplasate în partea de jos a autoclavei 2, prevăzută şi cu agitator. Alimentarea cu hidrogen la o presiune necesară este realizată de la un compresor 4, şi este întreruptă după ce s-a atins temperatura de topire dorită.

Grăsimea hidrogenată se răceşte în răcitorul-separator de gaze 5, trece în continuare în rezervorul de omogenizare 6. Separarea uleiului hidrogenat de catalizator se realizează în filtrul presă 7, în care este condus cu o pompă 10. După separare, grăsimea solidificată se depozitează.

Pe la partea superioară a autoclavei 2, hidrogenul care iese cu eventuale urme de catalizator este condensat şi spălat într-un scruber de spălare 8 .

În timpul hidrogenării dispare mirosul neplăcut pe care îl au unele uleiuri.

16.6 Norme de tehnica securităţii muncii şi igienă

În procesul de prelucrare a grăsimilor şi hidrogenare a uleiurilor este necesar să se respecte cu stricteţe toate normele de tehnica securităţii munci, la

fiecare punct de lucru.

Locul de muncă trebuie să fie eliberat întotdeauna de surplusul de materiale şi curăţat.

Personalul de întreţinere va folosi echipament de protecţie corespunzător, deoarece se lucrează cu surse de căldură firbinţi, apă firbinte, curent electric, abur.

Se va evita contactul direct cu aceste surse de căldură, în sala de topire a grăsimilor, preparare a uleiurilor sau hidrogenare a grăsimilor.

Buteliile de hidrogen vor fi amplasate în locuri special amenajate, pentru a evita pericolul de explozie. De asemenea, manometrul buteliei de hidrogen se va manevra cu deosebită atenţie, şi se va evita contactul direct cu orice sursă de oxigen.

Scările care se folosesc pentru urcarea la diferite înălţimi, vor fi prevăzute cu "mână" de prindere, pentru a evita alunecare pe suprafeţele alunecoase.

Personalul de întreţinere va efectua şi dezinfecţia şi dezinsecţia fiecărui loc de muncă, ori de câte ori este necesar şi, de asemenea, instructajul de protecţia muncii.

17. TEHNICI DE CONSERVARE A PRODUSELOR AGRO-ALIMENTARE

17.1 Consideraţii generale

Produsele agro-alimentare se consumă de către om în stare proaspătă sau conservată, dacă necesită păstrare o perioadă îndelungată de timp, deoarece hidraţii de carbon, grăsimile şi proteinele se pot păstra prin conservare.

Se cunoaşte că produsele agro-alimentare, îşi modifică în timp aspectele organoleptice (gust, miros, culoare) şi calităţile nutritive, datorită, în primul rând acţiunii factorilor externi **fizico-chimici**. De exemplu, prin oxidarea hemoglobinei şi a mioglobinei (pigmenţi ai cărnii) de către *oxigenul atmosferic* se modifică culoarea cărnii. *Căldura*, acţionează în general indirect, mărind eventual viteza reacţiilor provocate de alţi agenţi. *Lumina*, se manifestă prin modificări de culoare sau de intensitate a produselor, datorită reacţiilor fotochimice.

Factorii externi de natură **microbiologică**, *microorganismele* constituie de fapt grupa cea mai importantă, deoarece provoacă modificările cele mai accentuate ale produselor agro-alimentare. Alterările de origine microbiologică sunt rezultatul vieţii şi înmulţirii microorganismelor şi a enzimelor elaborate de acestea. Formele sub care se poate produce alterarea produselor agro-alimentare sunt fermentaţiile şi putrefacţiile.

Fermentaţiile degradează în general hidraţii de carbon, iar putrefacţiile au ca obiect degradarea proteinelor.

Pentru a feri produsele agro-alimentare de atacul microorganismelor, trebuie să se creeze condiţii în care acestea să nu se poată dezvolta.

17.2 Clasificarea metodelor de conservare a produselor agro-alimentare

În vederea conservării produselor agro-alimentare sunt utilizate următoarele metode de conservare :

Fizice, se bazează pe aplicarea unor fenomene ca, folosirea temperaturii ridicate (pasteurizare, sterilizare, tindalizare); folosirea temperaturilor scăzute

(refrigerare–congelare); micşorarea conţinutului de apă (uscare, concentrare, criodesicare); acţiunea radiaţiilor (ionizante, ultraviolete, ultrasonore).

Chimice, se bazează pe folosirea unor substanţe *conservante*, cum ar fi : sare NaCl, zahăr $C_{12}H_{22}O_{12}$, acid acetic CH_3COOH, alcool etilic C_2H_5OH sau *antiseptice* ca: salicilat de sodiu de sodiu C_6H_4–OH–COONa, dioxid de sulf SO_2, acid ascorbic CH_3–CH=CH–CH=CH–COOH (pentru "marcuri" şi "pulpe", obţinute din fructe), acid benzoic C_6H_5COOH, acid formic HCOOH etc.

Biochimice se bazează pe folosirea unor reacţii biochimice ca: fermentaţia lactică (murare) şi alcoolică (sucuri).

Se consideră o bună conservare atunci când se păstrează calităţile organoleptice şi nutritive ale produsului alimentar, conservarea este de cât mai lungă durată şi cheltuielile efectuate sunt cât mai mici.

Toate procedeele folosite pentru conservarea alimentelor au la bază *patru principii* (după prof. Nikitinski): bioze, anabioze, cenoanabioza şi abioza.

Principiul ***biozei*** ("bios", adică viaţă), constă în aceea că produsul se păstrează în stare "vie", în care caz organismul viu prezintă fenomenul de imunitate proprie, naturală şi deci poate rezista acţiunii vătămătoare a microorganismelor. Acest principiu se subdivide în :

Eubioză (bioză totală) şi se aplică păstrării organismelor vii întregi: peşti, raci, etc.

Hemibioză (bioză parţială) se aplică conservării fructelor şi legumelor ($t \sim 0^oC$).

Principiul ***anabiozei*** (viaţă latentă), constă în aceea că datorită unor condiţii speciale, microorganismele intră în stare anabiotică şi ca atare activitatea lor este mult încetinită, ceea ce are drept urmare conservarea produsului. Acest principiu se subdivide în:

Termoanabioză, prin folosirea temperaturilor scăzute, constă în: psihroanabioza sau refrigerarea, este conservarea la temperatură până aproape de punctul de îngheţare şi crioanabioza sau congelarea, este îngheţarea produsului la temperaturi scăzute.

Xeroanabioza se bazează pe uscarea produselor, când apa nu este diminuată total, ceea ce face ca microorganismele să intre în stare latentă, de exemplu fructele se deshidratează până la 18–24%, legumele la 14%, laptele, carnea, ouăle, peştele, făina, crupele, cerealele la 12–14%.

Osmoanabioza, crearea unui mediu hipertonic faţă de presiunea osmotică a celulelor microorganismelor, se bazează pe creşterea presiunii osmotice a produsului, prin adăugare de zahăr sau sare, ceea ce face ca activitatea microorganismelor să fie mult încetinită, celula acestora intră în stare de plasmoliză. Procedeul constă în adăugare de sare (10%) la carne, peşte, măsline sau adăugare de zahăr (60%), fructelor, pentru preparare de marmeladă, dulceaţă, sirop etc.

Conservarea cu zahăr este însoţită întotdeauna de fierberea produsului, ceea ce asigură mai mult conservabilitatea sa.

Acidoanabioza sau marinarea, se bazează pe modificarea pH-ului şi se realizează prin adăugare de acizi, de obicei acid acetic (oţet). Se aplică la carne, peşte, legume etc.

Narcoanabioza, folosirea anestezicelor, prin care microorganismele sunt aduse în stare anabiotică. Acest mediu poate fi: dioxid de carbon, utilizat la conservarea sucurilor de fructe etc.

Principiul ***cenoanabiozei*** constă în contribuţia unor microorganisme din produsul de conservat, în formarea unor substanţe chimice, care împiedică acţiunea vătămătoare a altor microorganisme din produsul respectiv. Cenoanabioza cuprinde două procedee de conservare :

Acido-cenoanabioza, se bazează pe faptul că unele microorganisme acidogene de exemplu bacteriile lactice, formează în mediul în care se dezvoltă, acidul lactic. Creşte în acest fel concentraţia ionilor de hidrogen, iar activitatea şi dezvoltarea bacteriilor de putrefacţie este oprită.

Pe baza acestei metode se pot conserva şi legume ca varză, gogoşari, roşii, castraveţi etc., fructe cum sunt merele, se poate prepara laptele acru sau alte produse care conţin acid lactic.

Alcool-cenoanabioza, se bazează pe faptul că unele drojdii produc fermentarea zahărului din mediul în care ele se găsesc şi ca urmare se formează alcool etilic, mediu neprielnic dezvoltării altor microorganisme dăunătoare. Acest principiu se foloseşte la prepararea vinurilor din struguri şi din alte fructe, precum şi a berii.

Principiul ***abiozei*** (al lipsei de viaţă), are la bază faptul că, intervenind cu diferiţi factori externi, se distrug microorganismele existente în produs, acesta consumându-se un timp, teoretic, infinit de lung, dacă după distrugerea microorganismelor produsul este ferit de contactul cu alte microorganisme. Abioza foloseşte următoarelor procedee:

Termosterilizarea, bazată pe folosirea temperaturilor ridicate. Produsul se ambalează ermetic (în cutii de tablă, sticle, borcane etc.) şi este supus încălzirii pentru distrugerea microorganismelor, ca de exemplu pentru carne, peşte, legume, fructe, mâncăruri gata preparate.

Pasteurizarea, încălzirea unui anumit timp sub 100°C (65–90°C, timp de 10–30 min), când se distrug doar formele vegetative, ale microorganismelor, dar sporii lor rămân încă vii.

Tindalizarea, este o pasteurizare repetată prin care se distrug şi sporii microorganismelor.

Pasteurizarea şi tindalizarea se pot aplica la lapte şi la unele sucuri de legume şi fructe.

Fotosterilizarea se face cu radiaţii ultraviolete, de radiu, Roentgen, ultrascurte şi ionizante în câmpuri de înaltă frecvenţă (t = 30–60 s) şi λ = 10 m, până la 100–120 °C.

Chimisterilizarea se bazează pe folosirea unor substanţe chimice antiseptice care distrug microorganismele. Substanţele chimice antiseptice se subîmpart după gradul lor de vătămare, astfel: *vătămătoare* pentru om, acidul clorhidric HCl şi sărurile sale, formaldehida CH_2O şi derivatele ei; *condiţionat vătămătoare*, acidul boric H_3BO_3; boraxul $Na_2B_2O_4$ şi acidul salicilic $C_6H_4(OH)(COOH)$; *admise* la conservarea produselor agro-alimentare, acidul benzoic C_6H_5–COOH, benzoat de sodiu C_6H_5 –COONa, acidul formic HCOOH, dioxid de sulf SO_2 şi derivaţii săi, folosite la conservarea semifabricatelor de fructe, legume etc.

Sterilizare mecanică (filtrarea sterilizantă), se bazează pe trecerea produsului lichid, care se conservă, prin filtre care reţin microorganismele existente în produsul respectiv. Se practică la sucuri de fructe, permiţând păstrarea totală a vitaminelor, a culorii şi gustului fructelor proaspete din care vin sucurile.

17.3 Conservarea cărnii şi produselor din carne

Prima grupă de procedee eficiente şi răspândite foloseşte ca mijloc de conservare a cărnii, subproduselor, preparatelor şi conservelor de carne **frigul artificial**.

Obţinerea frigului artificial se realizează cu maşini şi instalaţii producătoare de frig şi constă în eliminarea unei cantităţi oarecare de căldură dintr-o substanţă solidă, lichidă sau gazoasă prin procesul fizic de evaporare, fierbere.

Frigul este o noţiune convenţională, care reprezintă un conţinut mic de căldură în corp. Natura fizică a frigului este aceeaşi cu cea a căldurii, neputând fi despărţite, deoarece ambele exprimă subiectiv calitatea pe care o au corpurile din natură, de a produce o anumită senzaţie asupra corpului omenesc.

Pentru o mai uşoară înţelegere a cerinţelor minime necesare producerii frigului artificial, se ia cel mai simplu exemplu, figura 17.1.

Acest caz presupune existenţa a trei corpuri în acţiune reciprocă între ele: un corp A, cu temperatura constantă t_1 (mediul înconjurător), separat printr-un corp C de un alt corp B, care trebuie menţinut la o temperatură t_2, mai mică decât t_1.

Conform legilor naturii, căldura va trece de la sine, de la corpul A la corpul B, dacă nu ar exista corpul C. Prin intermediul corpului C căldura este transportată în sens invers faţă de tendinţa sa de transmitere naturală.

Acest corp intermediar este agentul frigorific, care poate fi amoniacul NH_3, freonul 12 (difluor – diclor – metan) CF_2Cl_2, clorura de metil CH_3Cl, etc. El trebuie

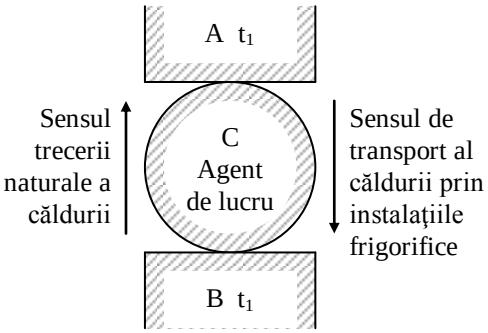


Fig. 17.1 Schemă de principiu pentru producerea frigului artificial

să aibă proprietatea de a efectua necontenit acţiunea de transport a căldurii, menţinând permanent inegalitatea $t_2 < t_1$, împotriva tendinţei naturale de egalizare a lor. Temperatura joasă a agentului frigorific se realizează prin evaporarea şi condensarea acestuia la presiune corespunzătoare. Substanţele utilizate nu trebuie să fie dăunătoare omului, să fie netoxice, neinflamabile şi ieftine, să aibă miros caracteristic pentru detectare uşoară a neetanşeităţilor instalaţiei, să nu conţină apă (umiditate) care implică pericolul îngheţării (înfundării instalaţiei) şi al coroziunii (amoniacul, dioxidul de sulf sunt corosivi în prezenţa apei), să fie necorosive şi stabile din punct de vedere chimic, să nu fie miscibile cu uleiul, să aibă căldură de vaporizare mare, la instalaţiile mari (pentru ca debitul agentului frigorific să fie acceptabil). La instalaţiile mici (casnice) se cere ca agentul frigorific să aibă căldură de vaporizare destul de mică pentru ca dimensiunile compresorului să nu fie prea reduse, presiunile de vapori la temperaturile impuse în instalaţie să nu fie prea mari (greutăţi de etanşare, aparate cu pereţi groşi) sau prea mici (pericol de pătrundere a aerului şi vaporilor de apă din exterior în instalaţie).

Conservarea prin frig cuprinde două procedee, **refrigerarea** şi **congelarea.**

Refrigerarea este procesul de prelucrare prin frig care se bazează pe folosirea de temperaturi superioare punctului de congelare al cărnii, apa conţinută de aceasta rămânând în stare lichidă.

Se consideră refrigerată carnea, când temperatura din centrul celei mai groase bucăţi nu este mai scăzută de 0^oC şi mai ridicată de 4°C. Prin refrigerare se urmăreşte să se scurteze la maximum posibil durata de activitate a microorganismelor din carne, imediat după tăiere.

Practic, cărnurile sunt introduse imediat după tăiere în camere sau tunele de refrigerare la o temperatură medie de 25–35°C (în medie 30°C). În scurt timp după aceasta se formează în camere o ceaţă deasă, provocată de evaporarea puternică a apei din carne, urmată apoi de o condensare bruscă.

Pentru a produce o răcire cât mai rapidă, temperatura aerului la începutul operaţiei de conservare este sub 0°C (–8 …–12°C), umiditatea relativă, de 95–98%, iar viteza de circulaţie a aerului, de 0,5–3 m/s.

În general, o răcire pentru cărnurile de bovine în carcasă (sferturi), la o temperatură la os de 8°C se realizează în 15–18 ore, temperatura de refrigerare coborând în medie cu ¾ de grad în timp de o oră de funcţionare a maşinilor.

Tehnologic, refrigerarea se poate realiza prin metode lente şi rapide, în funcţie de destinaţia ce se dă produselor.

Ca ***procedee*** refrigerarea se poate realiza prin mai multe metode: refrigerarea în *aer* (camere, celule, tunele), refrigerarea în *apă*, refrigerarea prin *contact* cu gheaţă hidrică, refrigerarea *în vid* şi refrigerarea în aparate schimbătoare de căldură cu *transfer indirect*. Refrigerarea rapidă se efectuează într-o singură fază prin radiaţia (în cameră) sau prin convecţie forţată (tuneluri) sau în două faze prin convecţie (în aceeaşi încăpere sau în încăperi diferite).

Cărnurile şi subprodusele în general se răcesc prin metoda de refrigerare în aer, în camere sau tunele, unde sunt aşezate prin agăţare pe linii suspendate sau stivuite pe grătare, lăsând spaţii goale pentru circulaţia aerului.

Pentru realizarea unei refrigerări uniforme trebuie respectate anumite norme tehnice de încărcare a spaţiilor cu produse, pentru a înlesni circulaţia mediului de răcire. În medie, încărcarea pe 1 m^2 suprafaţă este cuprinsă între 100 şi 250 kg.

Pe timpul refrigerării, în carne au loc modificări organoleptice fizice şi biochimice.

Cele organoleptice se referă la gust, miros, culoare şi consistenţă, în sensul îmbunătăţirii gustului, frăgezirii cărnii şi devenirii ei mai suculente.

Modificările fizice şi biochimice se referă la pierderile în greutate a carcaselor, prin evaporare (în medie acestea fiind de 1,5% în primele 36 ore), modificări de culoare, aromă, consistenţă şi de pH (5,7–6,6).

Congelarea este metoda de prelucrare prin frig a alimentelor, în scopul conservării acestora pe o perioadă mare de timp, care poate fi de 5–100 ori mai îndelungată, decât prin refrigerare. Se realizează prin folosirea de temperaturi scăzute, care trebuie să fie sub –10°C (limita inferioară de dezvoltare a micro-organismelor).

Prin congelare, conţinutul de apă din carne este transformat total sau parţial în stare solidă, fapt ce asigură rezistenţă la păstrare datorită împiedicării dezvoltării microorganismelor ca urmare a blocării apei şi a încetinirii reacţiilor biochimice.

În raport de viteza de răcire, congelarea poate fi :

– *rapidă*, care se realizează la temperatura de –30 până la –35°C, cu o circulaţie a mediului de răcire de 2–7 m/s. Îngheţarea apei se face brusc, iar cristalele de gheaţă se formează în interiorul fibrei musculare;

– *lentă*, care se realizează la temperaturi de –8… –12°C cu circulaţia

mediului de răcire de 0,1 – 1,0 m/s. Îngheţarea se face lent, iar cristalele de gheaţă ce se formează sunt mari şi în mare parte în afara fibrelor musculare.

Viteza de formare a cristalelor de gheaţă în ţesutul muscular depinde de viteza schimbului de căldură dintre carne şi mediul exterior.

Procedeele realizate şi aplicate în congelarea cărnii se pot împărţi în trei grupe, şi anume:

Congelarea prin *contact direct* cu agentul de răcire (refrigerentul), prin imersie sau pulverizare şi constă în introducerea totală a produsului de congelat într-un lichid răcit sau se pulverizează cu agentul de răcire. Produsele ce urmează a se congela prin această metodă trebuie să fie în prealabil ambalate.

Congelare prin *contact indirect* cu agentul de răcire. Metoda se aplică la fabricarea gheţii în forme, cât şi la aparatele de fabricat îngheţată. Ca utilaje cunoscute la care se aplică această metodă este dulapul cu plăci multiple.

Congelarea în *curenţi de aer*. Este metoda cea mai răspândită, deoarece nu este legată de forma şi dimensiunile produsului. În acest scop se folosesc tunelele, prin care aerul la o temperatură de –35 … –40°C, circulă cu o viteză de 3–6 m/s, răcind produsele suspendate pe linie sau aşezate la sol sub formă de stivă. După terminarea congelării, produsele sunt trecute în camere de depozitare şi stivuite pe grătare sau palete, la temperaturi de –18 …– 23°C.

Pe timpul congelării ca şi la refrigerare, produsele suferă unele modificări organoleptice (consistenţă, culoare), histologice şi modificări de greutate. Astfel, consistenţa cărnii devine dură şi rigidă, culoarea capătă lent o nuanţă roşie–cenuşie, iar ca urmare a deshidratării mai avansate, pierderi în greutate.

În timpul depozitării în condiţii normale, pierderile prin evaporare se pot considera în medie de 0,25% pe lună, putând creşte la 0,6% sau chiar 1% dacă temperatura este ridicată şi ventilaţia puternică.

Ca ***metodă*** de conservare congelarea are la bază principiul crioanabiozei şi constă în îngheţarea apei din sucul celular, ceea ce face ca sucul să se concentreze, iar temperatura realizată să împiedice dezvoltarea microorganismelor.

Prin îngheţarea sucurilor conţinute în celulele ţesuturilor animale şi vegetale se produc procese complicate, care provoacă în structura ţesuturilor schimbări fizico-chimice inevitabile. În ţesuturile produsului se află diferite săruri în soluţii apoase. În procesul de congelare, iniţial se separă din soluţii cristale de gheaţă curată, iar în faza lichidă rămasă se măreşte concentraţia sărurilor, ceea ce face ca temperatura de îngheţare a soluţiei să scadă. Îngheţarea completă a întregului suc celular se produce în aşa-numitul punct criohidratic, când tot sucul îngheaţă sub forma unei mase uniforme. Acest punct criohidratic se află la temperaturi cuprinse între –62 şi –65°C. Aceste temperaturi nu au importanţă practică, întrucât este ştiut că dezvoltarea microorganismelor este inhibată într-un mediu ce conţine o umiditate doar de 10 %, ceea ce se obţine printr-o congelare la temperaturi care variază între

–5 şi –40°C. Cantitatea de apă rămasă neînghețată la temperatura de –18°C în unele produse agro-alimentare, faţă de conţinutul iniţial în apă al produselor se poate observa în tabelul 17.1.

Tabelul 17.1 *Cantitatea de apă rămasă neînghețată la –18°C la unele produse agroalimentare*

.Produsul	Apă neînghețată la –18 °C [%]
Carne	9 – 11
Peşte	5 – 24
Ouă	5
Lapte	5
Legume	9 – 16
Fructe	20 – 29

Prin răcirea unui produs alimentar sub 0°C, temperatura sa scade de la început sub punctul de îngheţare, producându-se o suprarăcire. Dacă această suprarăcire atinge un anumit maxim numit punct critic, are loc îngheţarea apei din celule, iar din cauza degajării căldurii latente de solidificare (ca urmare a schimbării stării de agregare a apei care trece în gheaţă), temperatura creşte brusc, face un salt şi atinge un punct mai ridicat, la care se menţine un anumit timp, apoi începe să scadă din nou. Acest punct maxim de după saltul temperaturii reprezintă punctul de îngheţare al organismului viu.

În figura 17.2. este reprezentată o curbă care indică în principiu, cum variază temperatura la îngheţarea unor produse agro-alimentare.

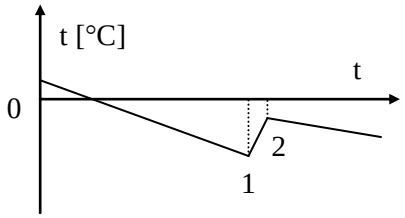


Fig.17.2 Curba de principiu a variaţiei temperaturii de îngheţare a unor produse agro-alimentare în funcţie de timp: 1 - temperatură de suprarăcire; 2 - temperatură de îngheţare.

Problema cea mai importantă în procesul de congelare este *formarea cristalelor*. Prin îngheţarea lentă a apei, gheaţa se formează nu în interiorul celulei,

ci în spaţiile dintre celule, în care apar cristalele mari de gheaţă, ceea ce provoacă întinderea şi uneori ruperea ţesuturilor. La temperaturi mai joase de –18°C se produce o îngheţare rapidă cu formare de cristale mici în interiorul celulei, datorită cărui fapt celula nu se deformează, iar produsul îşi păstrează bine structura sa, ceea ce are mare importanţă la păstrarea proprietăţilor sale organoleptice. Totuşi, datorită îngheţării produsului, cum şi păstrării sale ca atare, în interiorul acestuia au loc unele modificări de natură fizică, histologică, chimică şi microbiologică.

Ca urmare a congelării, volumul produsului creşte cu 6–7% datorită creşterii volumului apei cu 9–10% în urma îngheţării (creşterea este determinată, aşa după cum se cunoaşte de legăturile de hidrogen dintre moleculele apei). Prin mărirea volumului, membrana celulară este supusă presiunii intracelulare, care este cu atât mai mare cu cât cantitatea de apă îngheţată este mai mare. Totuşi, pereţii celulelor rezistă în majoritatea cazurilor la presiunile interne şi nu se rup, aşa cum se credea până nu de mult.

Modificările structurale ale produsului congelat se datoresc în primul rând, mărimii cristalelor de gheaţă, mărime care depinde de viteza de congelare. Cu cât congelarea decurge mai repede, cu atât dimensiunile cristalelor sunt mai mici şi cu atât numărul lor este mai mare. Dar, cu cât cristalele sunt mai mici, cu atât distribuirea lor în masa produsului este mai uniformă şi cu atât suprafaţa lor de contact cu coloizii, din care s-au separat este mai mare. Aceasta face ca reversibilitatea proceselor de congelare să fie mărită, deoarece înglobarea apei de către coloizi în timpul decongelării este cu atât mai intensă, cu cât suprafaţa de contact a apei (rezultate în urma topirii gheţii), cu coloizii care o înconjoară este mai mare.

Un alt proces ce se petrece în timpul congelării este *deshidratarea celulei*. Fenomenul are loc în felul următor. Iniţial îngheaţă apa din spaţiile intercelulare şi apoi apa din celulă difuzează în afară, prin membrană, în spaţiile intercelulare. Această trecere de apă din celulă în afara ei se face cu atât mai intens cu cât congelarea este mai lentă. Acumulările de gheaţă în spaţiile dintre celule măresc treptat volumul şi desfac celulele unele de altele, le deformează, iar ca urmare conţinutul celulelor pierde o cantitate tot mai mare de apă, concentraţia sucului celular mărindu-se. În felul acesta pH-ul poate varia mult, ceea ce poate produce coagularea coloizilor din celulă, făcând prin aceasta ca procesul congelării să nu mai fie reversibil.

Dacă se practică o congelare rapidă, difuzarea apei din celulă este în proporţie mică, şi anume este cu atât mai mică cu cât congelarea este mai rapidă. În acest caz, concentrarea soluţiilor din celulă nu mai este mare şi coloizii nu mai pot coagula, astfel că procesul rămâne reversibil.

Valoarea cea mai mare a vitezei de formare a cristalelor de gheaţă în timpul congelării unui produs agro-alimentar este cuprinsă între –1 şi –5°C. La o scădere ulterioară a temperaturii, această viteză de formare a cristalelor este maximă se numeşte *zonă critică* (palier). În această perioadă se petrec cele mai mari transformări în structura produsului. Cu cât "zona" durează mai puţin, cu atât

cristalele sunt mai mici şi distribuirea lor este mai uniformă, ceea ce face ca structura produsului să nu fie prea mult schimbată.

Pentru atingerea acestui scop, procesul trebuie condus cu o astfel de viteză, încât congelarea produsului de la 0 la $-5^{o}C$ să nu dureze mai mult de 35 min. Această viteză a fost denumită *viteză critică*. Iată, aşadar, de ce se poate spune că pentru a obţine un produs congelat de bună calitate având cele mai mici modificări de structură, trebuie să se mărească viteza de congelare.

Modificările de natură microbiologică constau în faptul că numărul de microorganisme din produsul congelat este mult micşorat faţă de produsul proaspăt, aceasta depinzând de temperatura şi viteza de congelare folosită. Produsul congelat rapid conţine mai puţine microorganisme decât acelaşi produs congelat lent.

Din literatura de specialitate rezultă că la o congelare rapidă a produselor agro-alimentare, numărul microorganismelor scade cu 95% şi chiar mai mult.

A doua grupă de metode de conservare cuprinde conservarea prin **uscare**, **sărare**, **afumare** şi **încălzire**.

Uscarea (deshidratarea) este un proces fizic de îndepărtare a apei dintr-un produs organic (vegetal sau animal), care se realizează pe cale termică, folosind energia calorică (căldura naturală sau artificială).

În procesul de conservare prin uscare, apa poate fi eliminată din produs prin mai multe posibilităţi, şi anume: prin *încălzirea produsului*, când apa se elimină sub formă de vapori, prin *condensarea apei* pe suprafeţe mai reci decât temperatura produsului, prin punerea în prezenţa produsului a *substanţelor higroscopice* care să absoarbă apa.

În întreprinderile de industria cărnii, uscarea artificială se foloseşte ca atare cu bune rezultate în procesul de fabricaţie a făinurilor furajere de carne şi sânge, a cheagului, pepsinei, la prelucrarea părului, penelor şi a diverselor sorturi de "maţe".

Carnea ca atare nu se conservă prin procedee clasice de uscare. Practic, la carne, uscarea este asociată şi de alte metode de conservare: sărare, frig, afumare.

O bună conservare, prin uscare este determinată de anumiţi *factori esenţiali*, ca: starea higrometrică (umiditatea) şi temperatura aerului de uscare, grosimea stratului supus uscării, durata de expunere a produsului, viteza şi presiunea aerului.

Prin folosirea de mijloace tehnice în uscarea artificială a produselor, durata procesului este scurtă. Produsele îşi păstrează aceleaşi valori nutritive ca şi în stare proaspătă şi îşi reduc cu ¼ greutatea lor iniţială.

Ca *agenţi de uscare* se folosesc: căldura solară (la uscarea naturală), radiaţiile infraroşii, curenţii electrici de înaltă frecvenţă.

Ca ***procedee***, uscarea poate fi realizată la presiunea atmosferică sau sub vid, în mod continuu sau discontinuu.

În instalaţiile industriale, valorile uzuale ale principalilor parametri ai aerului cald sunt: temperatura, între 50 şi 90°C, viteza aerului, între 2 şi 10 m/s şi umiditatea relativă minimă a aerului, între 65 şi 75%.

Uscarea se realizează în *utilaje* care se clasifică după modul de transmitere a căldurii (convecţie, conductibilitate, radiaţie) după modul de acţionare (continue, discontinue în echicurent sau contracurent) după presiunea din sistem (presiunea atmosferică şi sub vid).

Criodesecarea, liofitizarea sau deshidratarea *sub vid* are loc la temperatura de congelare, ambalarea se efectuează în atmosferă de gaze inerte. Produsul pierde 70% din greutate, se poate păstra 4–5 luni la t = 37°C.

Sărarea produselor de origine animală este un proces complex de natură chimică, biochimică şi microbiologică ce se produce între substanţele proteice ale produselor şi sare (sau amestecul de sărare).

Asupra proceselor proteolitice şi de dezvoltare a microorganismelor, sarea exercită o acţiune de inhibare, ca urmare a faptului că, dizolvându-se în apă, are proprietatea de a creşte presiunea osmotică, devenind o soluţie hipertonică (cu o presiune osmotică ridicată) faţă de concentraţia celulei microbiene. Din acest motiv, sarea trece prin membrana semipermeabilă a microorganismelor, iar apa din interiorul celulei iese (difuzează) în exterior, ducând în final la procesul de inhibiţie şi chiar moartea microorganismelor (plasmoliză). În distrugerea bacteriilor de către sare, o altă caracteristică a acesteia este şi blocarea legăturilor peptidice a proteinelor din carne de către ionii de clor (Cl^-) şi sodiu (Na^+) rezultaţi din disocierea sării în soluţie. De reţinut că, tocmai asupra acestor legături peptidice, enzimele proteolitice ale bacteriilor acţionează cu precădere. Ionii de Cl^-, Na^+ se unesc cu proteina la locul legăturii peptidice şi, prin aceasta, se implică acţiune proteolitiă a microorganismelor asupra produsului. Pentru a descompune proteina, enzimele elaborate de microflora proteolitică trebuie să acţioneze asupra moleculei de proteină, la locul legăturii peptidece. Dacă acest loc este ocupat prin adiţia ionilor de Cl^-, Na^+, enzimele proteolitice ale bacteriilor nu au posibilitatea de a hidroliza substanţa proteică. La sărarea cărnii intervin procese fizice (difuziunea şi osmoza), procese chimice, biochimice (denaturări ale proteinelor şi modificarea activităţii enzimatice a ţesetului muscular) şi procese microbiologice. În general, procesele fizice, preced pe cele chimice şi biochimice, acestea din urmă, la rândul lor, modifică caracterul primelor.

Procesul de sărare a cărnii poate fi împărţit în trei stadii, figura 17.3.

În *stadiul I*, sistemul ţesut-soluţie de sare se găseşte sub acţiune unei presiuni osmotice puternice. În consecinţă, se produce o intensă migrare a particuleor de sare în interiorul produsului (difuzie exterioară), însoţită de migrarea şi mai intensă a apei din produs spre soluţia de sare care înconjoară bucăţile de carne, dar fără modificări chimice şi biochimice profunde, în special la proteine, de aceea carnea mai păstrează mirosul şi gustul crud. Acest stadiu se caracterizează

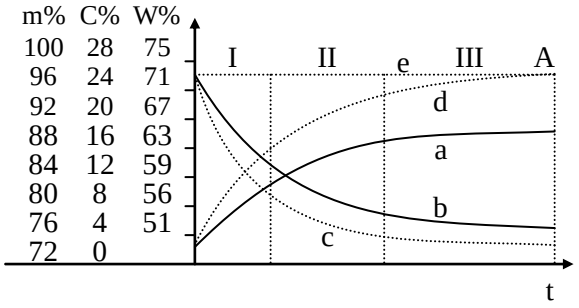


Fig.17.3 Curbe carateristice la sărarea cărnii: a - conţinutul în sare al cărnii; b - masa cărnii; c - umiditatea cărnii; d - conţinutul sucului celular în sare; e - concentraţia saramurii; m, masa cărnii, în %; C, concentraţia în sare, în %; W, conţinutul în apă, în %; A, punct caracteristic de terminare a sărării; I,II,III, stadiile sărării.

printr-o creştere a concentraţiei de sare a sucului celular (curba d) şi printr-o micşorare a greutăţii produsului (curba b), întrucât cantitatea de apă cedată de produs (curba c) depăşeşte cantitatea de sare luată de acesta (curba a).

În *stadiul II*, sistemul ţesut-soluţie de sare continuă să rămână sub acţiunea presiunii osmotice, dar mai puţin puternică decât în primul stadiu. Spre deosebire de primul stadiu diferenţa dintre viteza cu care se mişcă particulele de sare spre interiorul bucătii de carne şi viteza cu care se elimină apa din carne este neînsemnată, iar spre sfârşitul stadiului II, migrarea apei din carne încetează, fenomenul constă într-o difuzie interioară. In acest stadiu, în carne se observă unele modificări legate de proteine (denaturare, coagulare), iar mirosul de carne crudă dispare.

În *stadiul III*, sistemul ţesut-soluţie de sare continuă să rămână sub acţiunea presiunii osmotice care, treptat scade, tinzând spre o stare de echilibru. Mişcarea particulelor de sare din saramură spre interiorul cărnii continuă, însă trecerea apei din ţesut spre soluţia de sare încetează cu totul. Drept rezultat, greutatea produsului creşte. Concentraţia în sare din sucul celular al ţesutului muscular se apropie de concentraţia soluţiei de sare din afară (curba a), ele devenind egale (punctul A). În acest stadiu, carnea pierde complet caracteristicile de carne proaspătă, ţesuturile devin mai dense, cu gust net de sărat, caracteristicile fiind specifice sărării terminate.

Procesele *fizice* care au loc în cursul celor trei stadii pot fi privite ca fiind formate din *două faze*. Prima, *dinamică*, care se manifestă prin pătrunderea sării în interiorul produsului şi eliminarea apei din acesta, este faza caracterizată prin viteza de difuzie. Cealaltă, *statică*, are loc după realizarea echilibrului fizico-chimic, care poate fi considerat ca un echilibru de membrană a electroliţilor aflaţi în stare de disociere în soluţiile care vin în contact prin membrana celulară a ţesuturilor.

Durata de sărare, precum şi modificarea greutăţii cărnii va fi influenţată de acei factori care determină viteza de pătrundere a sării în ţesutul muscular al cărnii, şi anume: compoziţia chimică şi gradul de mărunţire a sării, grosimea bucăţilor de carne, temperatura saramurii, concentraţia sării, caracterul mişcării saramurii, structura şi compoziţia chimică a cărnii (la rece, sarea pătrunde mai uşor într-un ţesut muscular decât într-unul gras).

Conservarea prin sărare poate fi realizată ca atare sau asociată cu alte metode de conservare (afumare, fierbere etc.).

În afară de rolul de conservant pentru carne, sarea mai conferă gust, culoare, aromă.

La fabricarea preparatelor de carne, sarea se întrebuinţează în asociaţie cu alte substanţe auxiliare, ca: azotat şi azotit de sodiu sau potasiu, zahăr, acid ascorbic şi polifosfaţi, formând aşa-numitele amestecuri de sărare, în scopul de a conferi produselor din carne gust şi culoare stabilă la fierbere.

Compoziţia sării folosite în mod curent este de 97–99% clorură de sodiu, iar în rest, clorură şi sulfaţi de calciu, magneziu etc. De asemenea, ea trebuie să fie fără gust străin şi să nu aibă miros.

După *felul* în care se foloseşte sarea, există două metode de sărare: *uscată*, în care sarea se foloseşte în stare solidă şi *umedă*, în care se folosesc soluţii de sare, adică saramurile. În cazul preparatelor din carne saramurile se prepară în instalaţii speciale după o anumită tehnologie: dizolvare, decantare, filtrare şi sterilizare.

În cazul sărării umede, de o deosebită importanţă este cunoaşterea concentraţiei de sare, care se măsoară cu areometrul Baume. Saramura poate fi slabă 10% NaCl, medie 18% NaCl, tare 18% NaCl.

Produsele supuse sărării (carne, slănină, maţe etc.) suportă modificări cantitative (pierderi din greutate, mai ales la sărarea uscată) şi calitative, care constau în pierderea de vitamine, săruri minerale etc.

Afumarea în industria cărnii nu este considerată ca un proces în sine de conservare, ci ca o fază în aşa-numitul tratament termic.

Afumarea este, în fond, supunerea preparatelor de carne acţiunii fumului, obţinut prin arderea incompletă a lemnului sau rumeguşului.

Fumul este un aerosol în care agentul de dispersare este aerul, iar faza dispersă este lichidă sau solidă. Din această ardere incompletă se degajă o serie de gaze, ca: oxidul şi dioxidul de carbon, metanul, aldehida formică, acetică, fenolul, crezolul, alcoolul metilic, etilic etc. Toţi aceşti componenţi chimici asigură produselor de carne o culoare brună–roşietică, caracteristică, şi o aromă specifică, iar prin unele din componente se asigură acţiunea antiseptică (bacteriostatică şi bactericidă) şi cea de antioxidant, fapt pentru care grăsimile afumate au o durată mai mare de conservare.

Un fum de bună calitate se realizează prin arderea lemnului de esenţă tare, fără substanţe răşininoase (stejar, fag, arţar, arin cu umiditate 30%).

Asupra produselor, fumul acţionează în două etape : prima este de fixare pe suprafaţa produselor a substanţelor de fum, a doua, de difuziune în interiorul produselor.

După *tehnologia* ce se aplică, natura produsului şi temperatura folosită, se cunosc şi aplică următoarele procedee de afumare: *rece*, se realizează la o temperatură de 10 până la 30°C, cu o durată de timp de 12 ore până la 12 zile. Se aplică unor produse care se consumă în stare crudă sau sunt supuse ulterior unei prealabile pregătiri culinare; *caldă* se realizează de obicei în două etape; *de durată* 5–15 zile t = 10–22°C.

În practică, prima fază a fost denumită "hiţuire" (zvântare) când se face o uscare a suprafeţei produsului şi o superficială coacere, la o temperatură de 80 până la 120°C. Se practică la parizer, cremvurşti şi salamuri semiafumate.

Cea de-a doua fază, sau de afumare propriu-zisă, se realizează la un fum dens, la o temperatură mai coborâtă 60–100°C, timp de 10 min, până la 3 ore.

Prin afumare, în general, produsele capătă la suprafaţă o culoare brună roşcată, masa produselor scade cu 5–12%, iar pH-ul scade sub acţiunea acizilor din fum.

După tratamentul termic aplicat, metodele de conservare prin **încălzire** se împart în trei grupe: pasteurizarea, sterilizarea, blanşarea şi fierberea.

Prin toate aceste metode aplicate asupra produselor, se urmăreşte să se distrugă parţial sau total formele vegetative ale microorganismelor, prin degradarea proteinelor din celula acestora, "întărirea" produselor prin coagularea proteinelor şi printr-o deshidratare parţială, obţinerea unor produse consumabile fără o altă pregătire culinară, cu grad ridicat de digestibilitate a principalelor componente şi cu însuşiri senzoriale superioare care să stimuleze apetitul, fixarea culorii produsului prin formarea nitrozohemocromilor, în cazul în care tratamentul termic se aplică la carne sărată cu amestec care conţine azotaţi sau azotiţi.

De reţinut însă că un tratament termic, chiar prelungit, nu poate în toate cazurile să distrugă toxinele sau substanţele toxice rezultate din alterarea cărnii, motiv pentru care, la fabricarea conservelor, carnea folosită trebuie să fie proaspătă şi salubră.

Pasteurizarea este metoda ce foloseşte temperatura sub 100°C când se distrug formele vegetative ale microorganismelor.

După temperatura folosită, se cunosc: pasteurizarea lentă (cu temperaturi de 65–80°C) şi pasteurizarea rapidă (cu temperaturi de 85– 90°C).

Conservele de carne pasteurizate, la care se folosesc temperaturi de 70–80°C, se mai numesc şi semiconserve. Acestea, după pasteurizare, trebuie păstrate la temperaturi de 0 … + 4°C.

Sterilizarea este metoda de conservare a alimentelor cu ajutorul căldurii la temperaturi de peste 100°C în recipiente închise ermetic. După procedee moderne de sterilizare, se recomandă temperaturi mai ridicate (peste 130°C) şi durate mai

mici. La astfel de temperaturi se distrug atât formele vegetative cât şi cele sporulate ale microorganismelor.

Sterilizarea se face în trei faze principale: prima fiind urcarea temperaturii până la nivelul stabilit, a doua de menţinere a temperaturii, iar ultima de coborâre a acesteia. Se recomandă ca prima şi ultima fază să fie cât mai scurte.

Blanşarea este o opărire de scurtă durată a cărnii (maxim 10–15 min), la temperatura mediului de blanşare de 90–95°C. Metoda se aplică pentru pregătirea cărnii destinată unor anumite tipuri de conserve de carne.

Fierberea. Această noţiune se întâlneşte la producţia de preparate din carne, în vederea desprinderii cărnii de pe oase (căpăţâni de porc). Durata fierberii "în clocot", la 100°C este de 2 ½ – 3 ½ ore.

De modul cum în practică se realizează cei doi parametri (temperatură şi timp), depinde în cea mai mare măsură calitatea preparatelor şi conservabilitatea acestora.

Nu se insistă asupra modurilor particulare de conservare a peştilor, păsărilor, ouălelor, laptelui şi produselor lactate, metodele constituie obiectul unor cursuri de specialitate.

17.4 Conservarea legumelor şi fructelor

Legumele şi fructele au o compoziţie chimică foarte diversă în funcţie de soi, condiţii climaterice, tratamente agrotehnice, ceea ce determină şi calitatea acestora.

Apa din legume şi fructe este cuprinsă între 75–95 % restul fiind *substanţă uscată*, în care glucide 7–15%, protide < 1%, în leguminoase 20–30%, lipide < 1%, acizi organici 0,1–1,3% (malic, talic, citric, oxalic, formic, succinic), substanţe tanante < 2%, colorante < 0,05% (flavone - galben, carotenoide - galben portocaliu, clorofile - verzi, antocianine - roşie), substanţe de aromă (aldehide, cetone, terpene, alcool), glicoizi (solanină în cartofi, prunazină în prune), vitamine (diverse), substanţe minerale 0,2–2,5 % .

Apa atât în legume cât şi în fructe se găseşte în stare: *liberă* (în celule unde sunt dizolvate alte substanţe), *higroscopică* (absorbită prin suprafaţa şi porii legumelor şi reţinută în capillare), *legată* (în soluţii coloidale), de *deshidratare* sau legată chimic (apa de cristalizare şi de constituţie).

Legumele şi fructele sunt caracterizate de calitatea lor tehnologică, adică ansamblul de însuşiri fizice, senzoriale, chimice şi microbiologice, pe care trebuie să le aibă acestea pentru a putea fi transformate, în mod cât mai economic în produse finite valoroase din punct de vedere alimentar, stabile în timp şi cu durată mare de conservare. O importanţă deosebită trebuie să se acorde calităţii tehnologice încă din momentul recoltării, deoarece această fază influenţează asupra calităţii fructelor şi legumelor mai ales prin momentul şi modul executării acesteia.

Fructele din punct de vedere tehnic *se clasifică* în: sâmburoase (cireşe, vişine, prune, corcoduşe, caise, piersice etc), seminţoase (mere, pere, gutui etc.), bace (struguri, afine, agrişe, coacăze, fragi, zmeură, căpşuni, mure etc.), nucifere (alune, migdale,nuci, castane etc.). Se folosesc fie în stare naturală, fie conservată ca gemuri şi marmeladă din "pulpele" de fructe sau sucuri, fierte sau nefierte. Pe lângă acestea "pulpele" de fructe pot fi structurate ("marcuri") sau nestructurate, şi se folosesc în stare proaspătă, fiartă, conservată sub formă uscată, congelată sau sub formă de sucuri şi paste.

Legumele din punct de vedere tehnic *se clasifică*, în funcţie de partea din legume care se consumă, în: rădăcinoase (morcovi, păstârnac, pătrunjel, sfecla, ţelină etc.), tulpini (mărar, pătrunjel, sparanghel etc.), verdeţuri sau frunze (spanac, stevie, ţelină, mărar etc.), căpăţâni (varză albă, varză roşie), bulbi (usturoi, ceapă), tubercule (cartofi), fructe (ardei, dovlecei, gogoşari, bob, fasole, mazăre, bame, pătlăgele roşii, vinete etc.).

Substanţele dizolvate în sucul celular exercită asupra protoplasmei o presiune osmotică, datorită căreia protoplasma se lipeşte strâns de membrana celulei şi o întinde puternic creând o stare de tensiune în celulă. Această stare de tensiune se numeşte *turgescenţă* şi are o importanţă deosebită în procesul de congelare.

Fenomenul de *plasmoliză*, la legume şi fructe se manifestă ca şi la produsele din carne, în cazul soluţiilor mai concentrate. În momentul când soluţia dintre celule are o concentraţie mai mare decât sucul celular, soluţia care înconjoară celula capătă un potenţial osmotic mai mare, care se echilibrează prin eliminarea de lichid din celulă, fapt care face ca protoplasma să se strângă. Fenomenul de plasmoliză este de asemenea important în procesul de conservare prin frig.

Pentru a forma ţesutul vegetal, celulele sunt strâns unite între ele prin plăci mediane formate în special din substanţe pectice. Aceste plăci, împreună cu învelişurile celulare, formează scheletul ţesutului vegetal. Spaţiile dintre ţesuturi formează o serie de canale, în care se acumulează dioxid de carbon (degajat de celule în procesul de respiraţie) şi aer.

Compoziţia chimică a legumelor şi fructelor determină valoarea nutritivă a acestora, cum şi proprietăţile lor organoleptice. Ea depinde de specia legumei sau a fructului, condiţiile de cultură, momentul recoltării etc. Legumele şi fructele conţin în general, săruri minerale: Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Cu, I, S, vitamine: C, B, B_2, PP, K, A, pigmenţi: clorofila, xantofila, carotenul, licopenul, enzime: amilaza, maltaza, pepsina, tripina, erepsina, lipaza, calotaza, ureeza, nucleaza, peroxidaza.

În procesul de dezvoltare şi creştere a legumelor şi fructelor se petrec o serie de *transformări fizice* şi *chimice*, dintre care se amintesc:

1. Respiraţia *aerobă*, care se desfăşoară conform reacţiei:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O \qquad (17.1)$$

În urma reacţiei (17.1) se degajă o cantitate de căldură egală cu 674 calorii, energie de care se ţine seama pentru necesarul de frig .

2. *Arderea* acizilor organici cu oxigenul atmosferic:

$$C_4H_6O_5 + 3\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad (17.2)$$

Intensitatea arderii creşte cu temperatura şi depinde de felul acidului (acidul malic este ars mai uşor, citric mai greu).

3. Respiraţia *anaerobă* (descompunerea hidraţilor de carbon în absenţa oxigenului):

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 \qquad (17.3)$$

În urma reacţiei (17.3) se degajă o cantitate de energie agală cu + 28 calorii. Intensitatea respiraţiei creşte după recoltare.

Nu se insistă asupra modurilor de conservare a diferitelor specii de legume: mazăre, fasole, ardei gras, bame, pătlăgele roşii, dovlecei, sparanghel, porumb, spanac sau fructe: căpşuni, zmeură, vişine, caise, piersici, afine, prune, struguri, mere, care constitue obiectul unor cursuri de specialitate.

Legumele şi fructele care se vor conserva sub formă de *sucuri*, *paste gelifiate* sau *negelifiate*, înainte de aplicarea metodelor propriu-zise de conservare acestea sunt spălate, sortate, calibrate şi prelucrate în funcţie de grupa din care face parte (eliminare codiţe, seminţe, sâmburi, decojire, depelare, opărire), operaţii care se efectuează cu maşini speciale fiecărei operaţii în parte.

Opărirea fructelor şi legumelor este o operaţie obligatorie pentru majoritatea proceselor de prelucrare, deoarece prezintă următoarele *avantaje*: inactivarea enzimelor, în special a enzimelor oxidative, care sunt responsabile de schimbarea gustului, aromei şi culorii; eliminarea aerului din ţesuturi pentru a preveni procesele oxidative, distrugerea vitaminei C, creşterea presiunii la sterilizare şi coroziunea recipientelor, reducerea numărului de microorganisme, asigurând o pasteurizare a produsului, ceea ce favorizează procesele de conservare ulterioare; fixarea culorii produselor vegetale, produsele deschise la culoare capătă o nuanţă mai luminoasă, iar produsele de culoare verde (mazărea, fasolea) capătă o culoare mai închisă; eliminarea gustului neplăcut al unor legume, de exemplu spanacul pierde gustul iute; înmuierea texturii la 90–95°C timp de 5–30 min, ceea ce favorizează operaţiile de zdrobire şi mărunţire; obţinerea unei spălări suplimentare, cu efecte pozitive în special pentru eliminarea pesticidelor; utilizarea mai raţională a volumului ambalajului, deoarece legumele şi fructele, după opărire, devin mai elastice şi mai uşor de ambalat; îmbunătăţirea proceselor de osmoză datorită transformărilor suferite de protoplasma celulară.

În afară de aceste efecte pozitive, opărirea prezintă unele *dezavantaje*: se reduce valoarea nutritivă a fructelor şi legumelor ca urmare a solubilizării sau distrugerii termice a vitaminelor, a compuşilor azotaţi şi a zaharurilor; se pierd o serie de substanţe de gust şi aromă sau apar substanţe volatile cu miros neplăcut (la

varză); se pot crea condiţii de dezvoltare a microorganismelor termofile sporulate, care pot provoca, ulterior, alterarea conservelor sterilizate, în special acrirea fără bombaj, în cazul în care opărirea se face la o temperatură mai redusă, sau în instalaţii necorespunzătoare.

Pentru mărirea eficienţei opăririi se adaugă în apa de opărire bicarbonat de sodiu $NaHCO_3$, pentru menţinerea coloraţiei verzi naturale (la fasole) sau a unei cantităţi mici de amidon, pentru a evita înnegrirea.

Pentru a preveni schimbările de culoare şi degradarea vitaminei C se foloseşte sulfit Na_2SO_3, sau bisulfit de sodiu $NaHSO_3$.

Dioxidul de sulf SO_2 inactivează enzimele, în special oxidazele, care inhibă procesele de oxidare.

Preîncălzirea se realizează fie prin barbotare directă a aburului, fie prin încălzire indirectă prin intermediul schimbătoarelor de căldură.

Urmează ***zdrobirea, presarea, limpezirea*** sucurilor obţinute, ***concentrarea*** lor după dorinţă sau tratarea cu *zahăr*, în cazul legumelor şi fructelor sau cu *sare* şi alte substanţe în cazul legumelor.

În cazul conservării prin *congelare* aceasta se face prin *contact direct* cu aer (O_2, O_3) sau prin *contact indirect* cu suprafeţe metalice când se asigură un transfer mult mai bun de căldură (viteze mai mari de congelare) şi consum mai mic de energie, datorită faptului că nu mai sunt necesare ventilatoare. Ca dezavantaje sunt de menţionat imposibilitatea folosirii procedeului la produse de formă neregulată.

Fructele şi legumele îşi pot mări stabilitatea de păstrare prin refrigerare dacă sunt ceruite în prealabil (prin imersie) sau sunt păstrate în atmosfere controlate (scade concentraţia oxigenului şi creşte concentraţia dioxidului de carbon sau se asigură o anumită compoziţie gazoasă, în urma activităţii respiratorii a fructelor şi legumelor).

Varza, castraveţii şi gogonelele se conservă prin fermentaţia lactică a acidului acetic.

O altă metodă, destul de des utilizată pentru conservarea legumelor şi fructelor, este metoda prin *uscare*.

Desigur că, în acest capitol s-au expus problemele la modul general, având în vedere însuşirea noţiunilor de bază, a principiilor de păstrare şi conservare a produselor agro-alimentare. Alte aspecte esenţiale constitue însă obiectul unor cursuri de specialitate.

Tehnologii de ambalare

BIBLIOGRAFIE

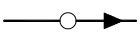
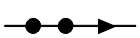
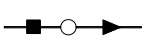
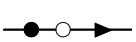
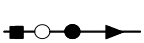
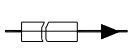
1. BRATU, E.A. şi colaboratorii "*Manualul inginerului chimist*", vol. 3 si 4, Editura Tehnică, Bucureşti 1953.
2. BRATU, E.A. , "*Operaţii unitare de inginerie chimică*",vol.1,2,3 , Editura Tehnică, Bucureşti, 1985.
3. NICOLESCU, V.I., ABABI, V. şi KULCSAR, G., "*Tehnologie chimică generală*" vol.1, Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.
4. FODOREANU, M. şi colaboratorii, "*Tehnologie chimică generală*" vol.1-3, Editura Univ.,"Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, 1982,1985,1988.
5. JITARU, MARIA şi colaboratorii, "*Tehnologie chimică generală*", Editura Univ.,"Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, 1998.
6. NIAC, G. şi NAŞCU, H., *"Chimie ecologică"*, Editura Dacia, 1998.
7. BLAGA, A., POPESCU , M. şi STROESCU, MARTA, "*Tehnologie chimică generală şi procese tip*" Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
8. PĂRĂUŞANU ,V., "*Procese tehnologice din industria chimică*", Editura Didactică şi Pedagogică , Bucureşti , 1978.
9. CALISTRU, C-TIN şi LEONTE, CORNELIA, "*Tehnologia substanţelor anorganice*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucuresti,1972.
10. FILIPESCU, L. şi FILIP, R.I , "*Tehnologia produselor sodice şi clorosodice*",vol. 1, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986.
11. IOVI, A., "*Ingraşăminte cu microelemente*" , Editura Institutului Politehnic "Traian Vuia", Timişoara, 1982.
12. BLUM, I. şi BARCA, F., "*Chimia şi prepararea combustibililor solizi*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1966.
13. VIDRAŞCU, GH., "*Tehnologia prelucrării ţiţeiului şi a petrochimiei*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
14. VLĂDEA, R., "*Tehnologie organică*", partea 1-a şi a 2-a , Editura Institutului Politehnic "Traian-Vuia", Timişoara , 1980.
15. OPREA, S. şi DUMITRU, E. "*Tehnologie chimică organică*" , Editura Institutului Politehnic, Iaşi,1984.
16. VÎNTU, V şi colaboratorii, "*Piroliza hidrocarburilor*" , Editura Tehnică, Bucureşti,1980.

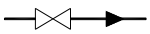
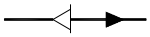
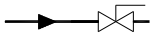
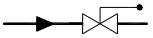
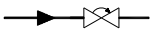
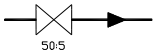
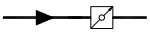
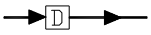
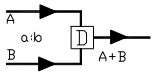
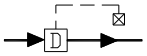
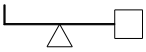
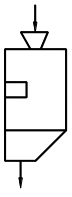
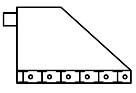
17. FLORU, L. şi colaboratorii, "*Tehnologia intermedierilor aromatici*" Vol. 1 si 2, Editura Institutului Politehnic , Bucureşti,1978.
18. BANU, C-TIN, "*Progrese tehnice, tehnologice şi ştiinţifice în industria alimentară*", Editura Tehnică, ucureşti, 1992.
19. BANU, C-TIN şi colaboratorii, "*Manualul inginerulei de industrie alimentară*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1998.
20. FILIMON, N. şi colaboratorii , "*Tehnologia produselor alimentare*", Vol.1, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971.
21. MOŢOC, D. şi colaboratorii, "*Manualul inginerului din industria alimentară*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1968.
22. DAVID, DOINA şi colaboratorii, "*Indrumător pentru industria alimentară*", Editura Ceres, Bucuresti,1984.
23. RĂŞENESCU, I. şi OŢEL, I., "*Indrumar pentru industria alimentară*", Editura Enciclopedică, Bucureşti,1967.
24. RĂŞENESCU, I., "*Aplicaţii şi probleme de tehnologie în industria alimentară*", Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1979.
25. RENE`, SCRIBAN, "*Les industries agricoles et alimentaire – Progres des Sciences et Tehniques*", Editure Technique et documentation, Lavoisiere, Paris, 1988.
26. BĂRARIU, I., şi colaboratorii, "*Materii prime şi materiale folosite în industria alimentară*", Editura Didactică şi Pedagogică Bucureşti, 1994.
27. DRĂGĂNESCU, CONSTANŢA, "*Microbiologie şi biochimie*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
28. IVAN, ELENA, "*Microbiologie şi chimie alimentară*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1995.
29. ALAIS, C., şi LINDEN, G., "*Biochimie alimentaire*",Editure Masson, Paris,1993.
30. NIAC, G., "*Fişe de chimie fizică - Termodinamică şi cinetică*" , Editura Societăţii de Stiinţe Fizice şi Chimice din România ,1982.
31. POPA, G. şi OŢEL, I., "*Tehnologia cărnii*", Editura Didactică şi Pdagogică, Bucureşti, 1968.
32. OŢEL, I., "*Tehnologia produselor din carne*" , Editura Tehnică Bucureşti, 1980.
33. BANU, C-TIN şi colaboratorii, "*Tehnologia cărnii şi a subproduselor*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
34. BANU, C-TIN, OPREA, AL. şi DĂNICEL, GHE., "*Indrumător în tehnologia produselor din carne*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1985.
35. BANU, C-TIN, " *Procesarea industrială a laptelui*", Editura Tehnică, Bucureşti,1998
36. ALBU, M. şi ARGEŞIU, V., "*Tehnologia laptelui şi a produselor lactate*",

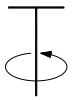
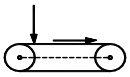
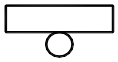
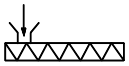
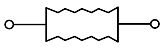
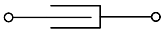
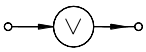
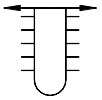
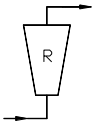
Editura Tehnică, Bucureşti,1954.
37. MELEGHI, ECATERINA şi BANU, C-TIN, "*Utilajul şi tehnologia prelucrării laptelui*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1994.
38. TOMA, CIREŞICA, MELECHI, ECATERINA, BANU,C-TIN, "*Utilajul şi tehnologia prelucrării laptelui*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
39. PAVEL, O., IONESCU, R. şi OŢEL, I., "*Utilajul şi tehnologia prelucrării laptelui*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993.
40. COSTIN, I., "*Tehnologia prelucrării cerealelor în industria morăritului*", Editura Tehnică, Bucureşti,1983.
41. GIURCA, V., "*Tehnologia şi utilajul industriei de panificaţie*" Editura Tehnică, Bucureşti, 1980.
42. MOLDOVEANU, GHE., NICULESCU, N. şi DRAGOI, MARIANA, "*Utilajul şi tehnologia panificaţiei şi produselor făinoase*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti,1993.
43. ILIESCU, LUCIA, DOMŞA, F., "*Tehnologia zahărului*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucuresti,1962.
44. NICOLESCU, G. şi PETRESCU, N., "*Fabricarea produselor zaharoase*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1967.
45. CULACHE, DOMNICA şi PLATOV, V., "*Tehnologia zahărului*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1983.
46. ROTARU, V., "*Tehnologia fabricării spirtului şi a drojdiei comprimate*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
47. BERNAZ, D. şi colaboratorii, "*Tehnologia vinului*", Editura agro-silvică, Bucureşti,1962.
48. DOHOLICI, V. şi colaboratorii, "*Indrumătorul vinificatorului*", Editura Ceres, Bucureşti, 1973.
49. BULANCEA, M., "*Tehnologia şi utilajul industriei vinului şi a băuturilor alcoolice distilate*", vol.2, Editura Univ. Galaţi, 1987.
50. SIMIONESCU, I., GHEORGHIU, V. şi PANA, O., "*Tehnologia industriilor fermentative : vinul şi derivatele sale*" , Editura Didactică şi Pedagogică Bucuresti, 1974.
51. HOPULELE, T., "*Tehnologia berii, spirtului şi a drojdiei : tehnologia malţului şi a berii* ", Editura Universităţii Galati, 1979.
52. BERZESCU, P. şi colaboratorii, "*Tehnologia berii şi a malţului*", Editura Ceres Bucuresti, 1981.
53. GAVRILENCO, I.V., "*Fabricarea uleiurilor vegetale prin extracţie*", Editura Tehnică Bucureşti, 1964.
54. BOERU, GHE. şi PUZDREA, D., "*Tehnologia uleiurilor vegetale*", Editura Tehnică Bucureşti, 1980.

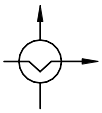
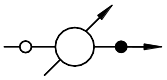
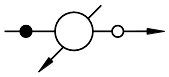
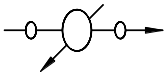
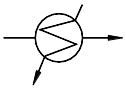
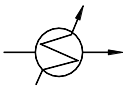
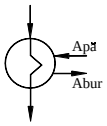
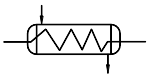
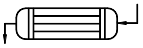
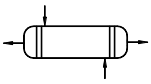
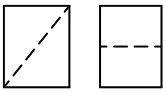
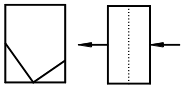
55. RUSNAC, L.M., "*Tehnologia uleiurilor vegetale şi volatile*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1997.
56. SEGAL, B. şi SEGAL, RODICA , "*Utilajul tehnologic din industria de prelucrare a produselor horticole*", Editura Ceres Bucureşti, 1984.
57. SEGAL, B., IONESCU, ELENA şi IONESCU RODICA, "*Utilajul şi tehnologia prelucrării legumelor şi fructelor*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1988.
58. MARINESCU, I. şi colaboratorii, "*Tehnologii moderne în industria conservelor vegetale*", Editura Tehnică Bucureşti, 1976.
59. FÎCIU, GHE., TAMPA, I., "*Conservarea alimentelor prin frig*", Editura Tehnică Bucureşti, 1961.
60. SATINOVER, N. şi MARINESCU, I., "*Conservarea industrială a alimentelor* "Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1962.
61. POPOVICI, D., OȚEL, I. şi POPA G., "*Controlul alimentelor de origine animală*", Editura Agro-silvică, Bucureşti, 1967.
62. POPA, G. şi STĂNESCU, V., "*Controlul sanitar , veterinar al alimentelor* " Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
63. CIOCÎRDEL, DUMIRU şi colaboratorii, "*Influenţele proceselor tehnologice asupra calităţii produselor alimentare*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1979.
64. DIMA, G., "*Indrumător de control tehnic şi chimic pentru industria conservelor*",Editura Tehnică Bucureşti, 1980.
65. DIMITRIU, C., "*Metode şi tehnici de control ale produselor alimentare şi de alimentaţie publică*", Editura Ceres , Bucureşti, 1980.
66. SEGAL, B. şi BELINT, CONSTANTA, "*Procedee de îmbunătăţire a calităţii şi stabilităţii produselor alimentare*", Editura Tehnică Bucureşti, 1982.
67. POPESCU, N., POPA, G. şi STĂNESCU, V., "*Determinări fizico - chimice de laborator pentru produsele alimentare de origine animală*", Editura Ceres, Bucureşti, 1986.
68. DERACHE, R., "*Toxicologie et securite des alimente* " Publication Tehnique et documentation Lavoisiere , Paris, 1989.
69. LUCA, Gh. "*Probleme de operaţii şi utilaje în industria alimentară*", Editura Tehnică, Bucureşti, 1978.
70. VIŞAN, SANDA, CUCULESCU, GEORGETA şi ANGELESCU, ANCA, "*Caiet de lucrări aplicative şi calcule tehnico-economice la disciplin de chimie alimentară*", Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1994.
71. *** "*Analiza produselor alimentare standardizate*", Standardizare : Seria Tehnică, Bucureşti, 1958.
72. *** "*Normă tehnică de ramură-Simboluri grafice pentru utilaje şi elemente de conductă din industria chimică,petrochimică şi rafinării"* Normă tehnică de ramură NTR 11144-83, 1983.

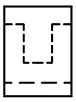
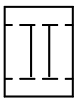
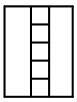
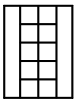
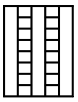
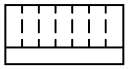
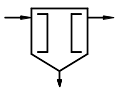
Principalele tipuri de simboluri **ANEXA 1**

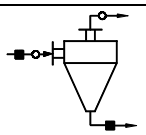
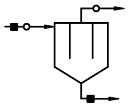
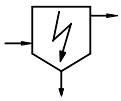
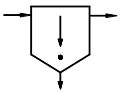
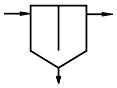
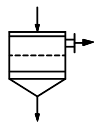
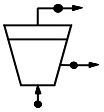
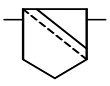
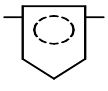
Tipul simbolului	Simbolizează:	Reprezentare figurativă
Funcţionale	a. Materii prime (MP)	
	b. Intermediari (Int)	
	c. Operaţii sau etape	
	d. Produşi secundari	
	e. Produs principal	
de aparate	*săgeata indică direcţia de curgere*	
a. *Trasee şi conducte pentru:*	• componenţi principali	
	• alţi componenţi	
	• recirculare	
	• lichide	
	• gaze	
	• solide	
	• suspensii, solid-lichid	
	• emulsii, lichid-lichid	
	• suspensii, solid-gaz	
	• spume, lichid-gaz	
	• suspensii solide în spume	
b. *Conducte*	• cu manta	
	• izolate	
	• flexibile	

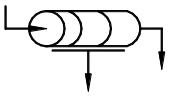
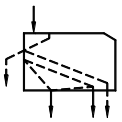
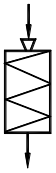
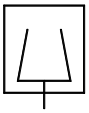
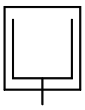
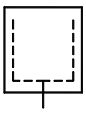
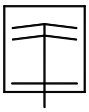
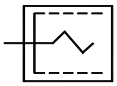
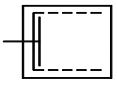
c. *Ventile*	• cu sens unic	
	• automat	
	• de siguranţă	a. 
		b. 
		c. 
	• reducător de presiune	
	• cu membrană	
d. *Dozatoare*	• simplu	
	• amestecător	
	• acţionat mecanic	
	• punct de analiză	
	• punct de indicare a presiunii	
	• pompă dozatoare	
	• aparat de procentaj	
	• balanţă, în general	
	• cântar automat	
	• masă densimetrică	

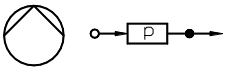
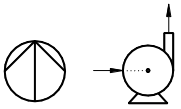
e. *Distribuitoare de materiale solide*	• în general	
	• roată cu cupe (alimentator celular)	
	• taler rotativ (disc rotativ)	
	• cu valţuri	
	• transportor cu bandă	
	• transportor oscilant	
	• transportor elicoidal (şnec)	
	• elevator	
f. *Compensatoare de dilataţie*	• lenticular	
	• cu presetupă	
g. *Manometre*	• industrial	
	• tip ventil	
	• debitmetru	
	• rotametru	

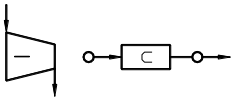
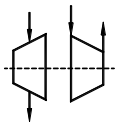
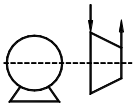
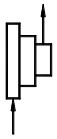
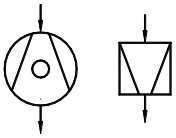
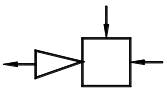
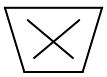
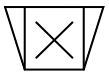
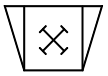
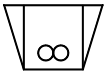
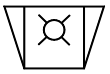
h. *Schimbă-toare de căldură*	• gaz-gaz	
	• condensator gaz-lichid	
	• vaporizator	
	• supraîncălzitor	
	• preîncălzitor cu abur	
	• răcitor	
	• generator de abur	
	• cu serpentină	
	• cu fascicul de ţevi (funduri fixe)	
	• cu plăci	
	• tubular	
i. *Filtre*	• de lichid, în general	
	• de gaz (aer), în general	
	• capilar (de buzunar), pentru gaz (aer steril); uscător de lapte	

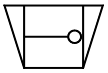
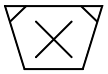
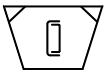
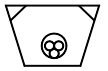
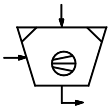
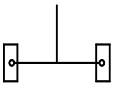
	• de lichid, pentru lapte, băuturi, în general	
	• capilar pentru lichide, cu saci	
	• cu schimbători de ioni, pentru apă (electrolitic)	
	• cu cărbune activ, pentru aer	
	• ultrafiltru	
	• de osmoză, reversibil	
	• de electrodializă	
	• presă	
j. *Separa-toare*	• în general	
	• concentrator	
	• rotativ, în general	
	• cu vid	
	pentru sisteme eterogene solid-gaz	
	• electromagnetic	

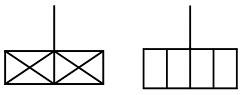
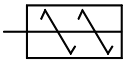
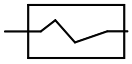
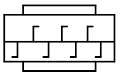
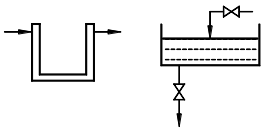
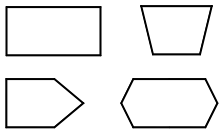
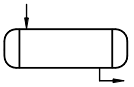
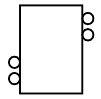
	• ciclon, hidrociclon	
	• prin impact	
	• electrostatic	
	• gravitaţional	
	pentru sisteme eterogene gaz-lichid	
	• prin impact	
	pentru sisteme eterogene lichide	
	• în general	
	• centrifugal	
	pentru sisteme eterogene solide: ***site***	
	• în general	
	• cu ochiuri mici	
	• cu ochiuri mari	
	• rotativă	

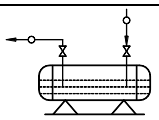
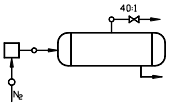
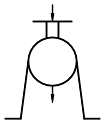
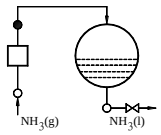
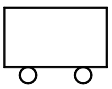
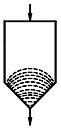
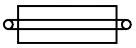
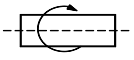
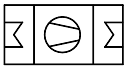
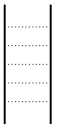
k. *Centrifuge*	• centrifugă	
	• aspirator	
	• spiral	
	• cascadă	
	• în general	
	• cu manta neperforată	
	• cu manta perforată (filtrantă)	
	• cu talere	
	• cu manta neperforată şi şnec (melc de extracţie)	
	• cu piston (disc de extracţie)	

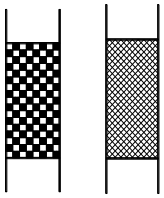
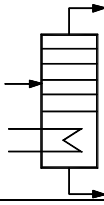
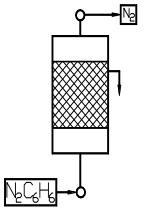
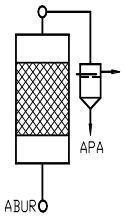
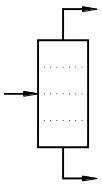
l. *Pompe*	• în general	
	• centrifugă	
	• autoabsorbantă	
	• rotativă cu refulare	
	• cu roţi dinţate	
	• cu şurub	
	• cu excentric	
	• cu piston (triplex)	
	• oscilantă	
	• de vid	
	• cu palete (suflantă)	
	• cu inel lichid	
	• cu membrană	
	• cu burduf	

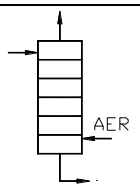
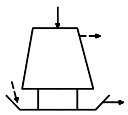
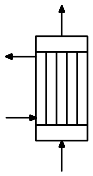
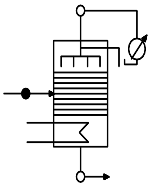
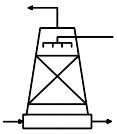
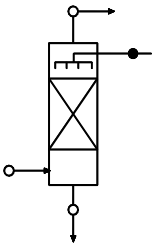
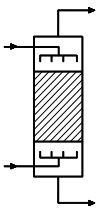
m. *Compresoare*	• în general	
	• centrifugal, antrenat de turbină	
	• centrifugal, antrenat cu motor	
	• în trepte	
	• turbocompresor	
	• ejector / injector	
n. *Mărunţitoare*	• maşină de tocat, în general	
	concasoare:	
	• în general	
	• cu ciocane	
	• cu valţuri	
	• cu percuţie	

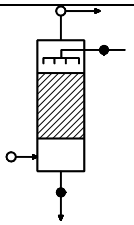
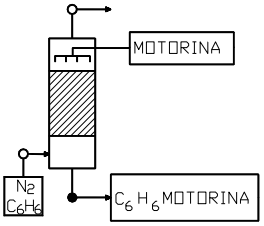
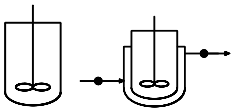
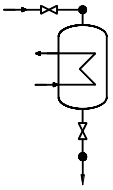
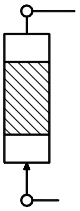
	• cu fălci	
	mori:	
	• în genral	
	• cu ştifturi	
	• cu bile	
	• cu jet de gaz	
o.*Agitatoare -amestecă-toare*	*pentru solide şi lichide (agitator-amestecător)*	
	• în general	
	• cu paletă (lamelar)	
	• cu gratii (cadru)	
	• cu grindă transversală	
	• ancoră	
	• cu spirală (elicoidal)	
	• cu elice	
	• cu discuri	

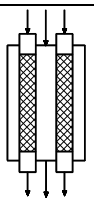
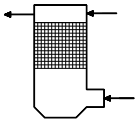
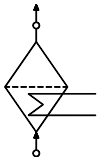
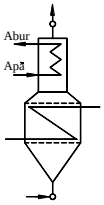
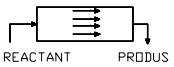
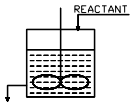
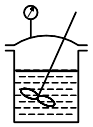
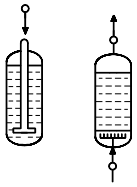
	• cu turbină	
	pentru solide şi paste(amestecătoare)	
	• în general	
	• frământător, în general	
	• răzuitor	
	pentru gaze	
	• turbogenerator	
p.*Rezervoare*	• deschis, în general (bazin)	
	• închis, în general (bazin)	
		
	• cu şiruri de semiţevi (tanc de încălzire sau răcire; cisternă de acid, tanc de proces)	
	• cu ţevi (tanc de încălzire sau răcire)	
	• cu manta (tanc de încălzire sau răcire)	

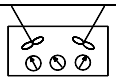
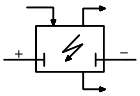
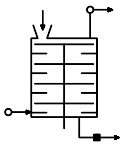
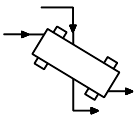
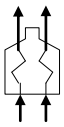
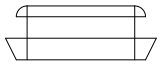
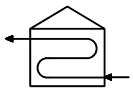
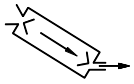
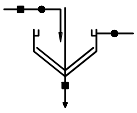
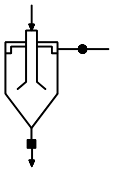
	• cisternă, cu ventil de siguranţă	
	• sub presiune, pentru gaze permanente	
	• sferic pentru lichide	
	• sferic pentru gaze nepermanente în stare lichidă la temperatura ambiantă	
	• tambur de legătură (butoi)	
	• remorcă	
	• sac	
	• siloz, buncăr	
r. *Uscătoare*	• în general	
	• cu bandă	
	• rotativ	
s. *Instalaţii frigorifice*	• în general (grup de răcire)	
t. *Coloane*	• cu talere perforate	

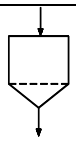
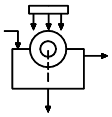
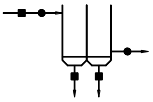
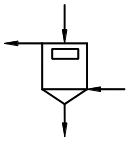
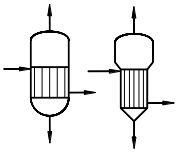
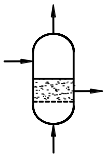
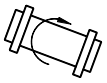
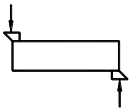
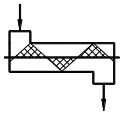
	• strat cu umplutură	
	• strat pentru absorbţie	
	• de distilare (rectificare)	
Speciale a. *Coloane*	• de absorbţie (desorbţie)	
	• de desorbţie a adsorbantului	
	• cu talere perforate	

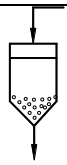
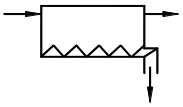
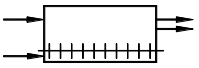
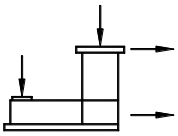
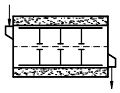
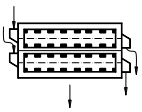
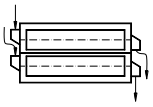
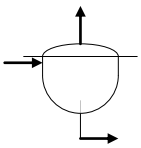
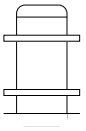
	• pentru decolorare	
	• turn de răcire	
	• de oxidare (reactor)	
	• de desorbţie	
	• turn de aerare	
	• de stropire cu umplutură; scruber de spălare şi răcire	
	• cu umplutură şi stripare, de extracţie sau de spălare	

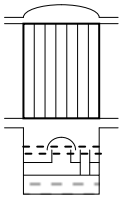
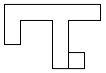
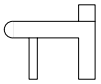
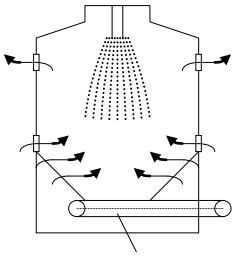
	• de absorbţie gaz-lichid	
	• de extracţie – spălare – reacţie	
b. *Reactoare*	• vertical cu agitator fără / cu manta (de încălzire - răcire)	
	• vertical cu manta (autoclavă)	
	• vertical cu încălzire-răcire, cu serpentină	
	• pentru sinteză (sobă de contact)	
	• cu catalizator în strat fix	

	• multitubular	
	• pentru conversia endotermă a hidrocarburilor	
	• de oxidare în fază eterogenă	
	• de ardere cu cazan recuperator de căldură (cazan economizor)	
	• continuu cu regim staţionar	
	• continuu tubular	
	• continuu cu amestecare perfectă	
	• discontinuu	
	• gaz-lichid	

	• biochimic	
	• celula de electroliză	
c. *Cuptoare*	• vertical, simplu	
	• polietajat	
	• rotativ	
	• tubular	
	• tunel cu bandă	
d. *Alte simboluri speciale*	• încălzitor cu ulei	
	• tambur de granulare	
	• decantor orizontal	
	• decantor vertical	

	• filtru nuce	
	• filtru rotativ	
	• filtru cu saci	
	• atomizor	
	• evaporator	
	• uscător în strat fluidizat	
	• uscător cameră	
	• uscător rotativ	
	• utilaj de măcinare	
	• utilaj de amestecare (şnec)	

	• cristalizor	
	• cameră de desprăfuire	
	• spălător mecanic	
	• maşină de spălat cereale	
	• decojitor cu piatră abrazivă	
	• decojitor dublu	
	• germinator	
	• eprubetă de diluare	
	• regulator de borhot	
	• spălător (“prinzător”) de dioxid de carbon	
	• “prinzător” de spirt	

	• filtru cu felinar de control pentru spirt	
	• aparat pentru controlul tăriei spirtului	
	• deflegmator	
	maşini pentru panificaţie:	
	• predospitor, dospitor cu leagăne	
	• premodelator, modelator	
	• "divizor" în bucăţi mici	
	• "crestator" chifle	
	• maşină de rulat franzele şi cornuri	
	• granulator pentru îngrăşăminte	

ANEXA 2

MASELE ATOMICE INTERNAŢIONALE

Denumire	Simbol	Număr atomic	Masa atomică
Aluminiu	Al	13	27,0
Antimoniu (Stibiu)	Sb	51	121,8
Argint	Ag	47	107,9
Arsen	As	33	74,9
Aur	Au	79	197,0
Azot (Nitrogen)	N	7	14,01
Bariu	Ba	56	137,4
Beriliu	Be	4	9,01
Bismut	Bi	83	209,8
Bor	B	5	10,8
Brom	Br	35	79,9
Cadmiu	Cd	48	112,4
Calciu	Ca	20	40,1
Carbon	C	6	12,01
Clor	Cl	17	35,5
Cobalt	Co	27	58,9
Crom	Cr	24	52,0
Cupru	Cu	29	63,5
Fier	Fe	26	55,8
Fluor	F	9	19,0
Fosfor	P	15	31,0
Germaniu	Ge	32	72,6
Hidrogen	H	1	1,008
Indiu	In	49	114,8
Iod	I	53	126,9
Iridiu	Ir	77	192,2
Litiu	Li	3	6,94
Magneziu	Mg	12	24,3
Mangan	Mn	25	54,9
Mercur (Hidrargirium)	Hg	80	200,6
Molibden	Mo	42	95,9
Nichel	Ni	28	58,7
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	16,00
Paladiu	Pd	46	106,4
Platină	Pt	78	195,1
Plumb	Pb	82	207,2
Potasiu (Kaliu)	K	19	39,1
Siliciu	Si	14	28,1
Sodiu (Natriu)	Na	11	23,0
Staniu	Sn	50	118,7
Stronţiu	Sr	38	87,6
Sulf	S	16	32,1
Titan	Ti	22	47,9
Vanadiu	V	23	50,9
Wolfram	W	74	183,9
Zinc	Zn	30	65,4
Zirconiu	Zr	40	91,2

TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

1 1A																	18 8A
1 **H** 1.008	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 **He** 4.003
3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012											5 **B** 10.81	6 **C** 12.01	7 **N** 14.01	8 **O** 16.00	9 **F** 19.00	10 **Ne** 20.18
11 **Na** 22.99	12 **Mg** 24.31	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 **Al** 26.98	14 **Si** 28.09	15 **P** 30.97	16 **S** 32.07	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.95
19 **K** 39.10	20 **Ca** 40.08	21 **Sc** 44.96	22 **Ti** 47.88	23 **V** 50.94	24 **Cr** 52.00	25 **Mn** 54.94	26 **Fe** 55.85	27 **Co** 58.93	28 **Ni** 58.69	29 **Cu** 63.55	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.72	32 **Ge** 72.61	33 **As** 74.92	34 **Se** 78.97	35 **Br** 79.90	36 **Kr** 83.80
37 **Rb** 85.47	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.91	40 **Zr** 91.22	41 **Nb** 92.91	42 **Mo** 95.95	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.1	45 **Rh** 102.9	46 **Pd** 106.4	47 **Ag** 107.9	48 **Cd** 112.4	49 **In** 114.8	50 **Sn** 118.7	51 **Sb** 121.8	52 **Te** 127.6	53 **I** 126.9	54 **Xe** 131.3
55 **Cs** 132.9	56 **Ba** 137.3	57 **La** 138.9	72 **Hf** 178.5	73 **Ta** 180.9	74 **W** 183.8	75 **Re** 186.2	76 **Os** 190.2	77 **Ir** 192.2	78 **Pt** 195.1	79 **Au** 197.0	80 **Hg** 200.6	81 **Tl** 204.4	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 209.0	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227)	104 **Rf** (261)	105 **Db** (262)	106 **Sg** (263)	107 **Bh** (262)	108 **Hs** (265)	109 **Mt** (266)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (272)	112 **Cn** (285)	113 **Nh** (286)	114 **Fl** (289)	115 **Mc** (289)	116 **Lv** (293)	117 **Ts** (294)	118 **Og** (294)

58 **Ce** 140.1	59 **Pr** 140.9	60 **Nd** 144.2	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.4	63 **Eu** 152.0	64 **Gd** 157.3	65 **Tb** 158.9	66 **Dy** 162.5	67 **Ho** 164.9	68 **Er** 167.3	69 **Tm** 168.9	70 **Yb** 173.0	71 **Lu** 175.0
90 **Th** 232.0	91 **Pa** 231.0	92 **U** 238.0	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

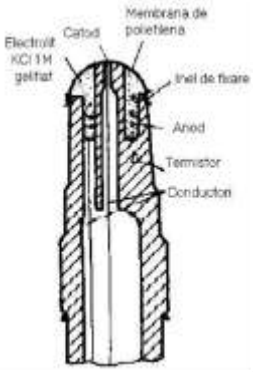
ANEXA 3

POTENŢIALE STANDARD DE ELECTROD

Reacţia de electrod	ε^o[V]
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	–3,045
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	–2,925
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	–2,90
$Mg^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Mg$	–2,37
$Al^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Al$	–1,66
$SO_4^{2-} + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2\,HO^-$	–0,92
$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$	–0,763
$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe$	–0,44
$Cd^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd$	–0,402
$Co^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Co$	–0,28
$Ni^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni$	–0,25
$Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$	–0,13
$CrO_4^{2-} + 4\,H_2O + 3\,e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5\,HO^-$	–0,12
$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,H_2$	**0,00**
$PbO_2 + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons PbO + 2\,HO^-$	+ 0,28
$Cu^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cu$	+ 0,337
$Hg_2^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Hg$	+ 0,789
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+ 0,799
$Au^{3+} + 3\,e^- \rightleftharpoons Au$	+ 1,50
$O + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O$	+ 2,42
$\frac{1}{2}\,F_2 + e^- \rightleftharpoons F^-$	+ 2,65

SERIA ACTIVITĂȚII CHIMICE A METALELOR
K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H2, Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au
Crește caracterul electropozitiv
Scade activitatea chimică

K Ca Na Mg	Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb	H_2	Cu Bi Sb Hg Ag	Pt Au
Reacționează cu oxigenul, formând oxizi				Nu
Cu apa formează baze	Cu apa formează oxizi		Nu reacționează cu apa	
Înlocuiesc hidrogenul din acizi			Nu înlocuiesc H_2 din acizi	
Orice metal poate înlocui din compuși, metalele situate după el în această serie.				



Senzor pentru oxigen

ANEXA 4

ENTALPII ŞI ENTROPII STANDARD ALE UNOR SUBSTANŢE

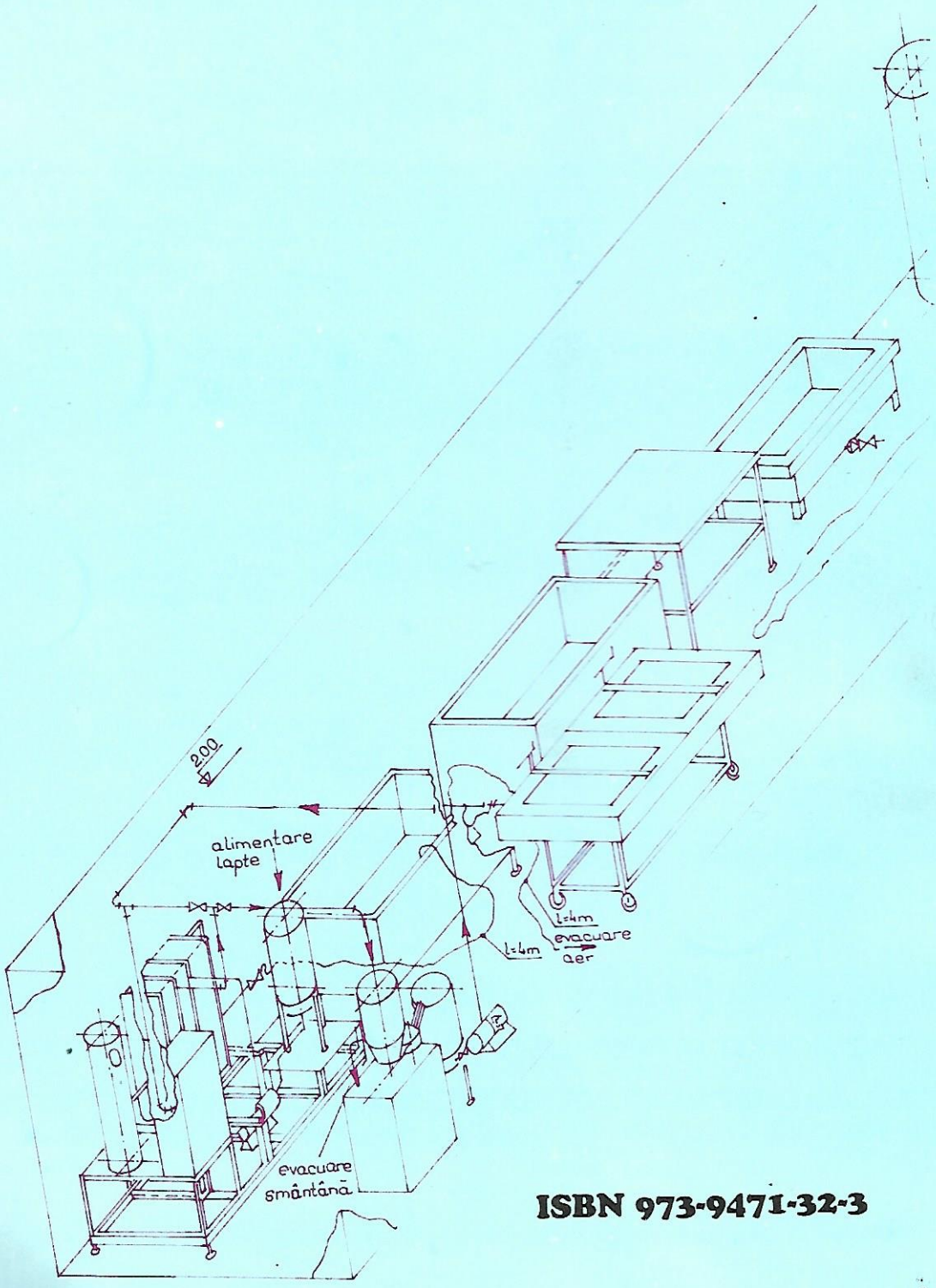
Substanţa	H^o_{298} **kJ/mol**	S^o_{298} **J/mol.K**	**Substanţa**	H^o_{298} **kJ/mol**	S^o_{298} **J/mol.K**
Ag(s) AgCl(s)	0 127,01	42,55 96,25	Ag_2O(s) Ag_2S(a)	-30,56 -33,2	121,7 140,6
Al(s) AlF_3(s)	0 -1510,4	28,30 66,5	Al_2O_3 (co-rindon)	-1675,7	50,92
Au(s)	0	47,45	Au(l)	13,18	29,25
B(rombic) H_3BO_3(s)	0 -1094,8	5,90 89,95	B_2O_3(s)	-1273,5	53,97
Be(s)	0	9,50	BeO(s)	-609,4	13,77
Br_2(l) HBr(g)	0 -36,29	152,21 198,59	Br_2(g)	30,91	245,36
C(grafit) CO(g)	0 -110,53	5,74 197,55	C(diamant) CO_2(g)	1,897 -393,51	2,38 213,68
Ca(s) CaO(s)	0 -634,92	41,59 38,1	$CaCO_3$ calcit $Ca(OH)_2$(s)	-1206,8 -986,2	104,5 105,2
Cl_2(g)	0	222,97	HCl(g)	-92,31	186,79
Cr(s)	0	23,76	Cr_2O_3(s)	-1141	119,4
Cu(s) Cu_2O(s)	0 -167,36	33,15 93,93	CuO(s) $CuSO_4$(s)	-165,3 -771,4	42,67 109,2
F_2(g)	0	2202,68	HF(g)	-273,30	173,67
Fe(a) Fe(g) Fe(l) Fe_3O_4(s) FeS_2(s)	0 1,51 14,90 - 1117,7 -177,4	27,15 151,46 53,14	Fe(b) Fe(d) FeO(s) Fe_2O_3(s)	1,13 0,84 -263,86 -821,32	 38,79 89,96
Ge(s) GeF_4(g)	0 -1190,2	31,09 301,8	GeO_2(tetrag)	-580,0	39,71
H_2(g) H_2O(s)	0 -291,85	130,571 39,33	H(g)	217,998	114,608

Substanţa	H^o_{298} **kJ/mol**	S^o_{298} **J/mol.K**	**Substanţa**	H^o_{298} **kJ/mol**	S^o_{298} **J/mol.K**
$H_2O(g)$	-241,83	188,726	$H_2O(l)$	-285,83	69,95
Hg(l) HgO(roşu) $Hg_2Cl_2(s)$	0 -90,79 -265,37	75,90 70,25 191,6	Hg(g) HgS(roşu) $Hg_2SO_4(s)$	61,38 -58,16 -743,09	174,862 81,59 200,70
$I_2(s)$ HI(g)	0 -26,50	116,14 206,48	$I_2(g)$	62,42	260,578
K(s)	0	64,68	KCl(s)	-435,86	82,68
Mg(s) $MgCO_3(s)$	0 -1096,21	32,67 65,29	MgO(s) $MgF_2(s)$	-601,60 -1124,2	26,95 57,2
Mn(a) Mn(g) MnO(s)	0 0,498 -384,93	31,76 60,25	Mn(b) Mn(l) $MnO_2(s)$	0,285 14,9 -519,65	 53,14
$N_2(g)$ NO(g)	0 90,37	191,50 210,62	$NH_3(g)$ $NO_2(g)$	-45,94 33,89	192,66 240,45
Na(s) NaCl(s) $Na_2CO_3(a)$	0 -410,9 -1129	51,30 72,36 136,0	Na(g) $NaHCO_3(s)$ NaOH(a)	107,5 -947,4 -426,6	153,609 102,1 64,18
Ni(a) Ni(l)	0 17,89	29,86	Ni(b) NiO(a)	0,38 -239,7	 38,0
$O_2(g)$	0	205,043	O(g)	249,18	160,95
P_4(alb)	0	41,09	$P_4(g)$	58,9	279,90
Pb(s) $PbO_2(s)$ PbS(s)	0 -276,6 -94,28	64,80 76,44 91,20	PbO(galben) $Pb_3O_4(s)$ $PbSO_4(s)$	-217,86 -734,5 -919,97	67,4 211,3 148,50
S(rombic) $SO_2(g)$ $H_2SO_4(l)$	0 -296,81 -811,30	32,054 284,114 156,90	$H_2S(g)$ $SO_3(g)$	-20,6 -395,2	205,50 256,23
Si(s) $SiF_4(g)$	0 -1615,0	18,81 282,65	SiO_2(cuarţ α)	-910,7	41,46
Sn(alb) SnO(tetrag.)	0 -280,71	51,18 57,17	Sn(gri) SnO_2(tetr.)	-1,92 -577,63	44,8 49,04

Substanţa	H^o_{298} **kJ/mol**	S^o_{298} **J/mol.K**	**Substanţa**	H^o_{298} **kJ/mol**	S^o_{298} **J/mol.K**
Ti(s)	0	30,72	TiO_2(rutil)	-944,0	50,62
Th(s)	0	51,8	ThO_2(s)	-1226,4	65,23
U(s) UO_3(g)	0 -1223,8	50,20 96,11	UO_2(s) U_3O_8(s)	-1085,0 -3574,8	77,03 282,55
W(s)	0	32,76	WO_3(s)	-842,91	75,90
Zn(s) ZnS(s)	0 -349,0	41,63 57,7	ZnO(s) $ZnCO_3$(s)	-350,46 -810,7	43,65 82,4

Substanţe organice

CH_4(g) C_2H_4(g) C_6H_6*(l)* benzen	-74,85 52,28 49,04	186,19 219,4 173,2	C_2H_6(g) C_2H_2(g) $C_{10}H_8$(s) naftalină	-84,67 226,75 75,44	229,5 200,8 167,4
CH_3OH*(l)* metanol	-238,7	126,7	C_2H_5OH*(l)* etanol	-277,6	111,4
C_6H_5OH(s) fenol	-162,8	142	C_3H_6O*(l)* acetonă	-247,7	192,9
CH_2O(g) formaldehidă	-115,9	218,8	HCOOH*(l)* ac.formic	-422,8	99,0
CH_3COOH *(l)* ac.acetic	-484,9 -131,8	159,8 202,9	$H_2C_2O_4$(s) ac.oxalic $C_{12}H_{22}O_{11}$(s) zaharoză	-826,8 -2221	120,1 360
$CHCl_3$*(l)* cloroform					



ISBN 973-9471-32-3